

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: LEE, Dago-Hung et al. Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: September 30, 2003 Examiner:
For: LIQUID CRYSTAL COMPOUNDS, PREPARATION
THEREOF, AND COMPOSITION CONTAINING THE
SAME

LETTER

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 30, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claims the right of priority based on the following application:

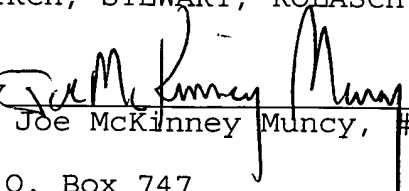
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
TAIWAN, R.O.C.	091137452	December 26, 2002

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

BY 
Joe McKinney Muncy, #32,334

KM/msh
0941-0847P

Attachment

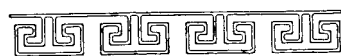
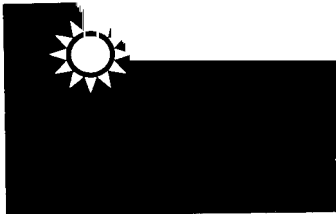
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

BSKB

703-205-8000

0941-0847P

171



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 12 月 26 日
Application Date

申請案號：091137452
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院
Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 5 月 14 日
Issue Date

發文字號：09220481650
Serial No.

申請日期：

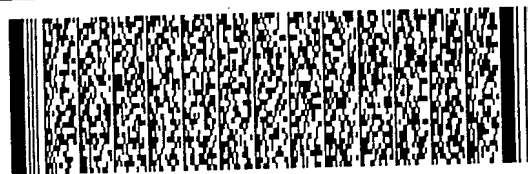
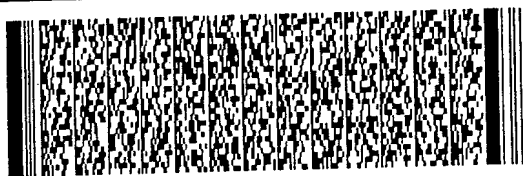
案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物、其製造方法、及含有此液晶添加物之液晶組成物
	英文	Liquid Crystal Compounds with Optical Activities Having High Helical Twisting Power, Method for Preparing the same, and Liquid Crystal Composition Containing the Compounds
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 李道弘 2. 陳丁振 3. 鄭功龍
	姓名 (英文)	1. Dao-Hung LEE 2. Ding-Jen CHEN 3. Kung-Lung CHENG
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 基隆市暖暖區過港路163號 2. 嘉義縣義竹鄉官順村360號 3. 新竹市北大路166巷10號14樓之2
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓名 (英文)	1. Weng, Cheng-I



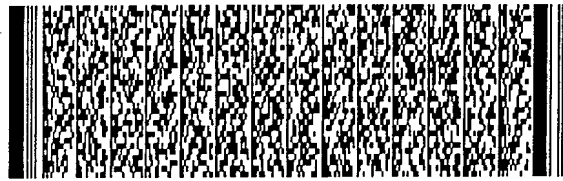
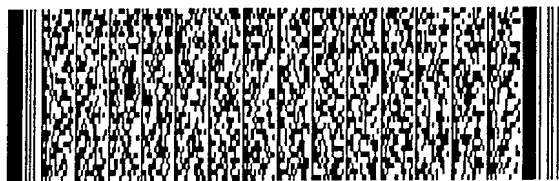
四、中文發明摘要 (發明之名稱：具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物、其製造方法、及含有此液晶添加物之液晶組成物)

本發明係關於具光學活性之高螺旋扭轉力(Helical Twisting Power, HTP)液晶添加物的開發。該液晶添加物係為具有光學活性之多環有機醇天然物結構之酯類化合物，其製成方法係利用如帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)等具有光學活性之多環有機醇天然物與類似液晶核結構(core structure)之有機酸進行酯化反應。此液晶添加物對於液晶(Nematic Host)具有相當高的溶解度，添加於液晶中更可得到具有較大之螺旋扭轉力(Helical Twisting Power)及光穩定度的液晶組成物。

伍、本案代表圖為：第____1____圖

英文發明摘要 (發明之名稱：Liquid Crystal Compounds with Optical Activities Having High Helical Twisting Power, Method for Preparing the same, and Liquid Crystal Composition Containing the Compounds)

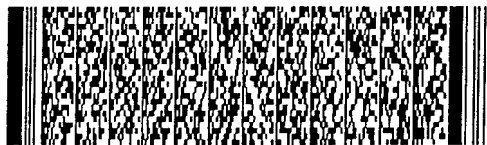
The invention relates to the development of the additives for liquid crystal compounds with optical activities having high helical twisting power. The structure of the additives for the liquid crystal compounds is the ester compound that has the natural occurring organic multi-ring alcohols with optical activities. Terpenol, Borneo, Cinchonidine, or Quinine as starting materials is reacted with another reactants whose core structures are similar with the liquid



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物、其製造方法、及含有此液晶添加物之液晶組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Liquid Crystal Compounds with Optical Activities Having High Helical Twisting Power, Method for Preparing the same, and Liquid Crystal Composition Containing the Compounds)

crystal compounds to undergo esterification reaction. The additives are highly dissolved with nematic host and the liquid crystal compounds with the additives can get larger helical twisting power and better light stability.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

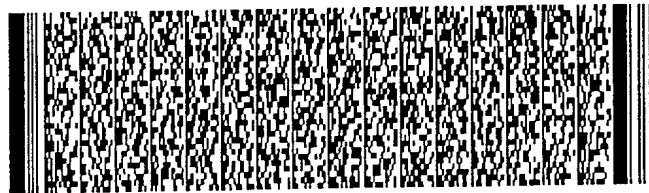
發明所屬之技術領域：

本發明關於一種具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，特別關於一種以該化合物為單體所得之液晶組合物，其適用於傳統穿透式顯示器(TN, STN, TFT)、反射式SSCT顯示器及製作具有寬反射波寬之膽固醇型反射偏光板。

先前技術：

反射式膽固醇液晶顯示器是一種具有高亮度、高對比、省電、廣視角、不閃爍及高反射率可反射不同波長與寬廣視角等特點的新型顯示器。其最大的優點就是省能源，平均用電量只需要穿透式液晶面板的1/50或者更少。用膽固醇液晶做成的電子書只有在翻頁(改變液晶紋理)時才需耗電，畫面靜止時不必用到電力。同時膽固醇液晶具有記憶功能，只要翻到所需的頁面，就算拔掉插頭或電池，也能持續呈現該頁的內容。因此非常適合用來做戶外看板、或是需要省電的手持式電子產品。

目前市面上多數的液晶顯示器為穿透式，穿透式液晶顯示器需要偏光膜、濾光板、背光模組等，不但製造成本高，也難做得輕薄短小。而膽固醇液晶因為液晶分子本身具有旋光性、選擇性光散射、圓偏光二色性等光學上的特性，因此不需要加偏光膜與濾光板。同時膽固醇液晶顯示器為反射式，直接利用環境光源便可閱讀，而且亮度高，即使在戶外大太陽底下畫面也十分清晰，不需再加背光模組，總體約可降低液晶顯示器30%以上的製造成本。



五、發明說明 (2)

膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystal)可以反射特定波長的光波，尤其反射具有與其螺距P(pitch length)相近波長之相同對掌性圓偏極光，而通過另一個方向的對掌性圓偏極光的特性。一般液晶單體材料聚合成的膽固醇液晶高分子所反射的波寬約40~50 nm，此反射波寬不足以應用於液晶顯示器中。作為液晶顯示器中的應用需有較大的反射波寬，其反射波長需涵蓋400~700 nm，因此改進膽固醇液晶高分子的反射波寬使其反射特定波長是十分重要的。

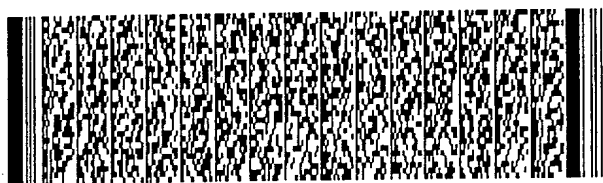
根據Bragg反射定則，膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystal)其反射中心波長 λ 、薄膜的平均折射率 n_{ave} 、和膽固醇液晶排列的螺距P(pitch length)有以下的關係：

$$\lambda = n_{ave} \times P$$

反射波寬 $\Delta \lambda$ (reflection bandwidth)則與薄膜的光學異向性 Δn (birefringence，或稱雙折射率，光學異向性)及螺距P有關，關係式如下：

$$\Delta \lambda = \Delta n \times P$$

也就是說反射波長與液晶分子的螺距P及光學異向性 Δn 有關，而膽固醇型液晶是由具光學活性之旋光性分子與非光學活性之向列型液晶配方混合而成，螺距大小由具有光學活性之分子與非光學活性之向列型液晶配方混合比例控制。而分子的螺距(Pitch, P)與向列型液晶混合物之間的關係，可用下列簡式表示：



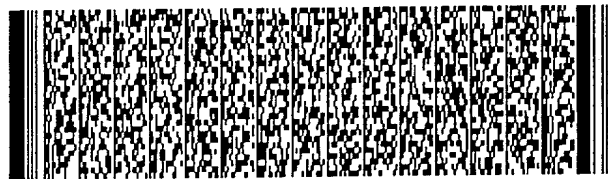
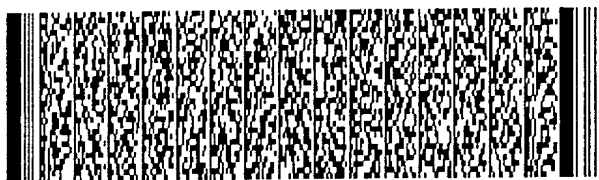
$$\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$$

其中P為膽固醇液晶分子的螺距，c為旋光性分子添加於液晶混合物的重量百分濃度，HTP即為螺旋扭轉力(Helical Twisting Power)，表示旋光性分子使液晶分子的旋轉扭轉能力，一般的旋光性分子其 $\text{HTP} < 15 \mu\text{m}^{-1}$ 。

德國液晶專家H.-G. Kuball於1995年

(*J.Mat.Chem.* 5, 2167) 提出螺旋扭轉力(helical twisting power, HTP)高低，與具光學活性之官能基之種類、分子內之不對稱中心(chiral center)數目與光學活性旋光度(specific rotation)息息相關。除了光學活性旋光度愈大且不對稱中心數目愈多者，其衍生之螺旋扭轉力愈大外，在分子內加入環狀官能基，並使其不對稱，以改變其構形(conformation)，也會導致具光學活性液晶分子具較大的螺旋扭轉力。而如何將具有較大光學活性旋光度、較多不對稱中心(chiral center)數目、高螺旋扭轉力(Helical Twisting Power, HTP)及具環狀結構的官能基引入旋光液晶分子(chiral molecule)中，以改進膽固醇液晶組合物的反射波寬一直是液晶研究的重要課題。

另一方面，由於具光學活性之高螺旋扭轉力液晶分子其特殊的螺旋結構，當此旋光液晶分子添加於液晶配方中，由於旋光液晶分子特殊的螺旋結構，尤其是當光學活性之高螺旋扭轉力液晶分子重量百分比逐漸加大時(像是



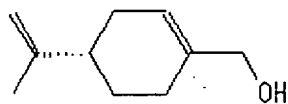
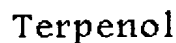
五、發明說明 (4)

大於10 wt%時)，液晶母體(多層向列型液晶)對於此旋光液晶分子的溶解度不佳，使得在調配膽固醇液晶組合物時，其重量百分比濃度會受到具光學活性之高螺旋扭轉力液晶分子其構形的限制。

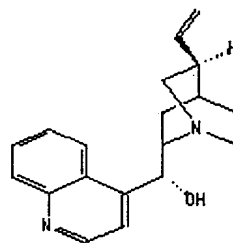
發明內容：

有鑑於此，本發明之目的在於提供一種具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，利用其光學活性旋光度及高螺旋扭轉力使其反射特定波長。

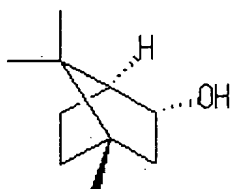
本發明之另一目的為提供一種具如下所示之光學活性天然物結構之酯類旋光性液晶分子。



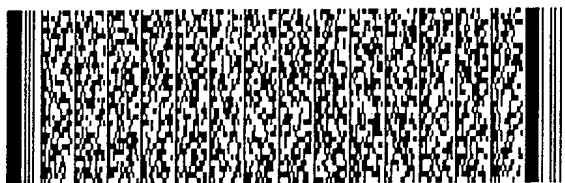
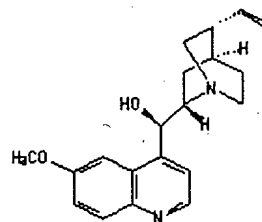
Cinchonidine



Borneol

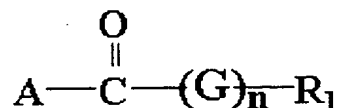


Quinine

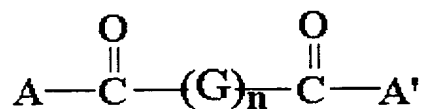


為達上述目的，本發明係關於具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，具有如公式(I)及(II)所示之結構，

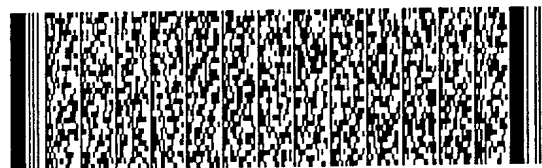
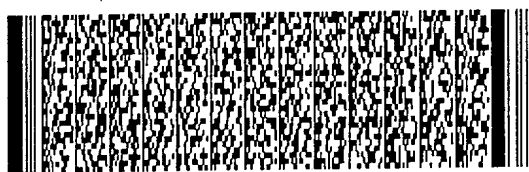
公式(I)



公式(II)



在公式(I)的化合物，其中A為天然具光學活性的多環(multi-ring)氧基，係擇自帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物醇類或其衍生物之羥基去氫所留下之殘基；R₁係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取代；G為環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代；n是1、2或3，當n為2或3時每一G

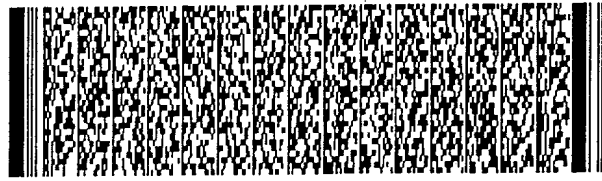


五、發明說明 (6)

係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。公式(II)的化合物其中其中A及A¹為天然具光學活性的多環(multi-ring)有機氧基，係擇自帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(Cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物醇類或其衍生物之羥基去氫所留下之殘基；G及n的定義與上述相同，當n為2或3時每一G係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。

本發明的特徵係在具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的設計上，利用與液晶分子相似的棒狀結構為新旋光性分子中心核(Core)部份，再加上具光學活性的多環結構(multi-ring)有機醇天然物部份(如帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine))，以進行一具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的開發。

其進行之重點為：分子內維持類似液晶之核結構(core structure)，再導入具有較大光學活性旋光度、較多不對稱中心(chiral center)數目及高螺旋扭轉力(Helical Twisting Power, HTP)的環狀天然物結構，而

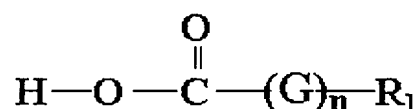


五、發明說明 (7)

此導入的天然物結構為低極性之環脂肪族(cycloaliphatic)官能基，當此具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物與液晶母體混合成液晶組合物時，以降此液晶添加物與此液晶組合物之氫鍵鍵結的機率，可進一步降低整體液晶組合物之黏度，並有效促進反應時間(response time)之降低。

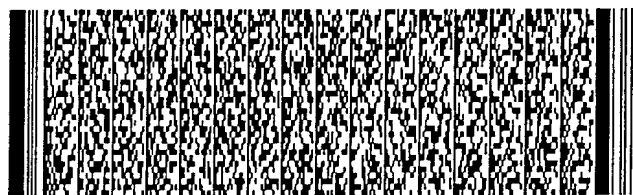
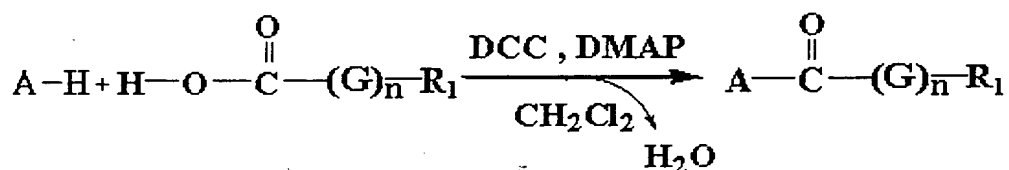
本發明是關於上述符合公式(I)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物的製造方法，其包含將公式(III)的有機酸化合物與具光學活性的多環結構(multi-ring)有機醇天然物進行酯化反應，

公式(III)



公式(III)的化合物其中 R_1 、G及n的定義與公式(I)相同。具公式(I)結構之化合物其反應方程式如公式(V)所示：

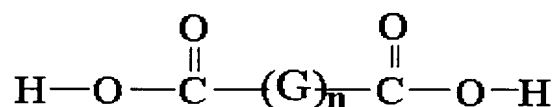
公式(V)



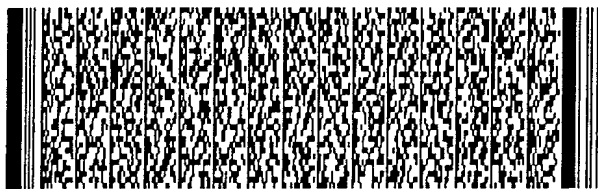
在公式(V)中，A-H為具光學活性的多環結構(multi-ring)有機醇天然物，係擇自帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)及奎寧(Quinine)；其中A、R₁、G及n的定義與公式(I)相同。

本發明亦是關於上述符合公式(II)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物的製造方法，其包含將公式(IV)的有機酸化合物與具光學活性的多環結構(multi-ring)有機醇天然物進行酯化反應，形成如公式(II)具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，

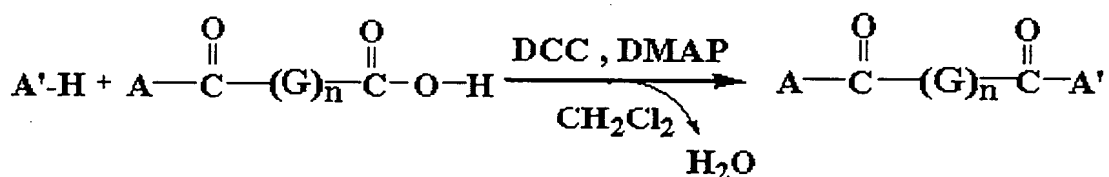
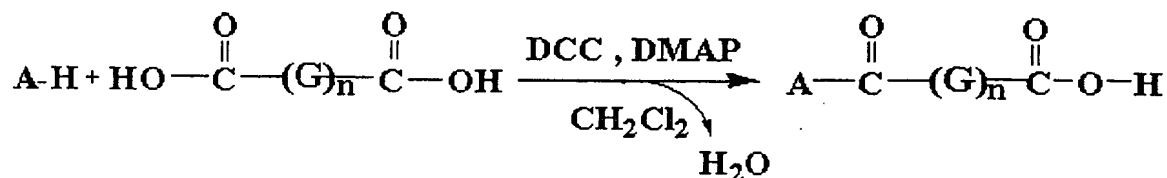
公式(IV)



在公式(IV)的化合物其中R₁、G及n的定義與公式(II)相同。具公式(II)結構之化合物其反應方程式如公式(VI)所示：

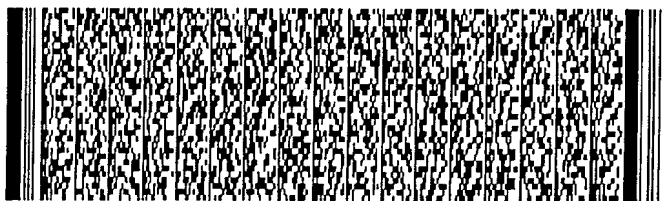


公式 (VI)



在公式 (VI) 中，A-H 及 A'-H 皆為具光學活性的多環結構 (multi-ring) 之有機醇天然物，係擇自帖烯醇 (Terpenol)、龍腦 (Borneol)、辛可尼汀 (cinchonidine) 及奎寧 (Quinine)，A-H 及 A'-H 可為相同或是不同之有機醇天然物；其中 A、A'、R₁、G 及 n 的定義與公式 (II) 相同。

本發明的另一特徵係藉由簡易的化合步驟，利用具有類似液晶核結構 (core structure) 之有機酸與具有光學活性之多環有機醇天然物像是帖烯醇 (Terpenol)、龍腦 (Borneol)、辛可尼汀 (cinchonidine) 或奎寧 (Quinine) 等進行脂化反應而得具光學活性官能基之高螺旋扭轉力液晶化合物。此脂化反應步驟具有合成過程易於控制、反應性高、產物易於純化等優點，利用此脂化反應可輕易將具有光學活性之多環有機醇天然物導入液晶分子中，形成所需之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物。



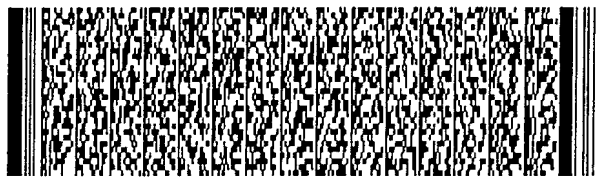
五、發明說明 (10)

本發明另一特徵係用來導入於具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物之具光學活性官能基化合物(具有光學活性之多環有機醇天然物像是帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)或奎寧(Quinine)等),皆獲取容易。發明中所使用之光學活性官能基化合物,為常見之單醇基天然物(如帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)或奎寧(Quinine)),其光學活性旋光度均相當高,約略於22至70度之間。單醇基天然物(如帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)或奎寧(Quinine)),常見於香料化學工業,大量原料極易取得,以日本單國一年(1992年)產量而言,便可達230噸,為易取得之具光學活性官能基化合物,用於製成具光學活性之液晶添加物,不但可得到具較佳光學性質、光學純度與高螺旋扭轉力(helical twisting power, HTP)之液晶添加物,且十分具有經濟競爭力,當其與其他液晶搭配使用,更可發展出嶄新之LCD用液晶組成物。

本發明亦是關於一種具有光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物之液晶組成物,其特徵在於包含上述公式(I)及公式(II)所述的化合物,其組成包括:

(a) 3wt%至30wt%以液晶組合物總重為基準之至少一種如上述之公式(I)及公式(II)所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物;以及

(b) 3wt%至97wt%以液晶組合物總重為基準之液晶,其



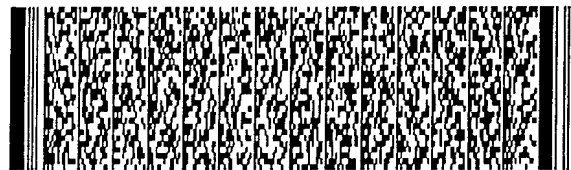
與成份(a)不同。

本發明之具有光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物之液晶組成物其成份(a)之至少一種如上述之公式(I)及公式(II)所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，此成份所佔之較佳比例為5wt%至20wt%，以液晶組合物總重為基準。

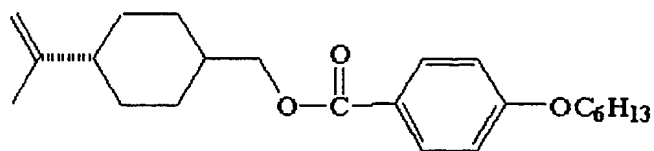
本發明之具有光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物之液晶組成物，不但具有卓越的高螺旋扭轉力，且其溫度依存性低、光穩定度高，可作為液晶顯示器所需之液晶組成份之一，適合用於製作液晶顯示裝置，特別是適合用於扭轉向列型(TN)顯示器、超扭轉向列型(STN)顯示器、彩色超扭轉向列型(SSTN)顯示器及薄膜電晶體型(TFT)顯示器。本發明之具有光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物之液晶組成物，亦可用於製作包括膽固醇型液晶偏光板、反射板、或彩色濾光片之液晶顯示裝置，若其具有反應性雙鍵(像是化合物C1、C2、C3、Q1、Q2及Q3)，更可應用於反應型液晶，藉由聚合成膜作為偏光板或彩色濾光片。

發明之詳細說明：

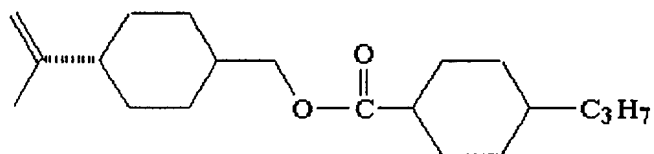
本發明所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其特徵為公式(I)所示之具光學活性的多環有機酯類化合物，包括具有光學活性帖烯醇(Terpenol)天然物結構的T1、T2及T3酯類化合物；



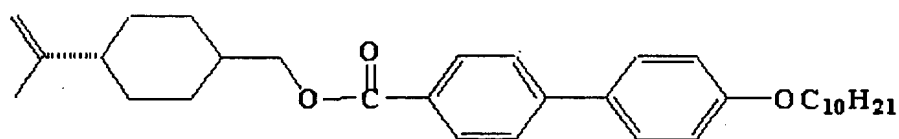
T1



T2

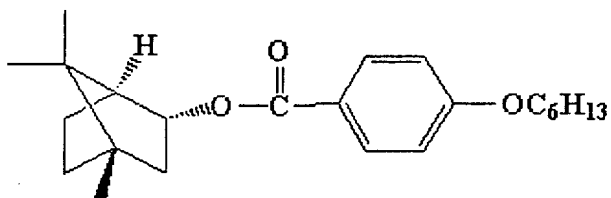


T3

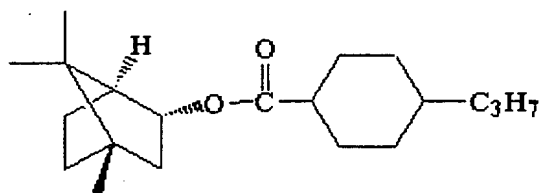


包括具有光學活性龍腦(Borneol)天然物結構的B1、B2及B3酯類化合物；

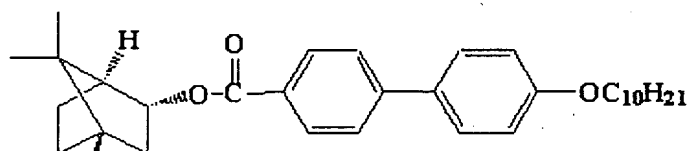
B1



B2

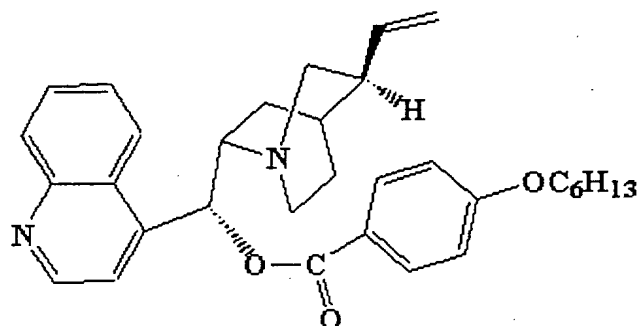


B3

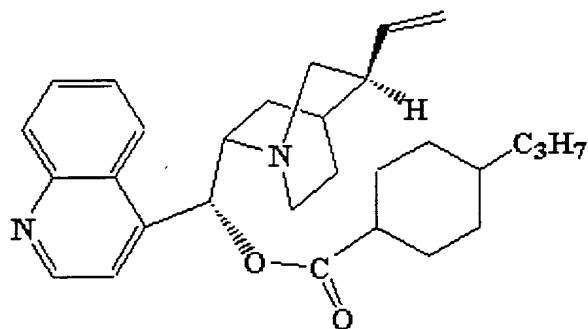


包括具有光學活性辛可尼汀(cinchonidine)天然物結構的
C1、C2及C3酯類化合物；

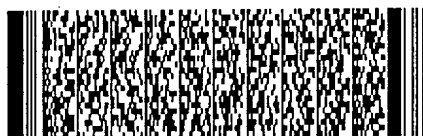
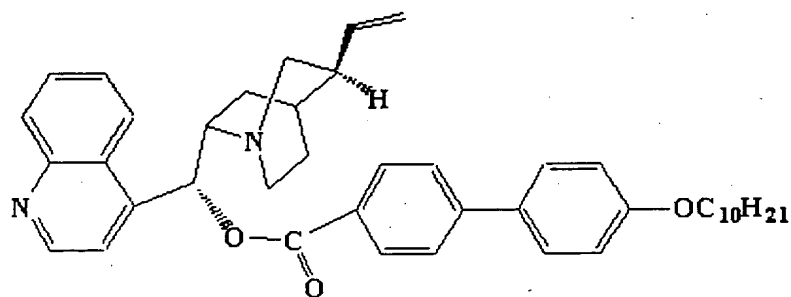
C1



C2

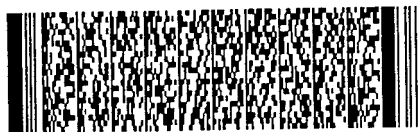
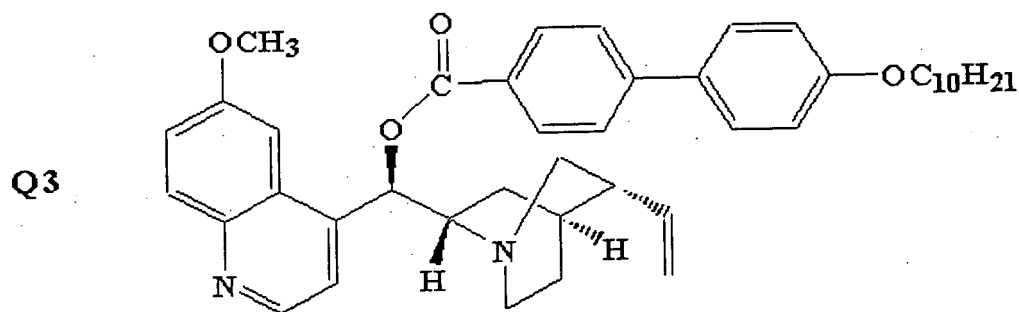
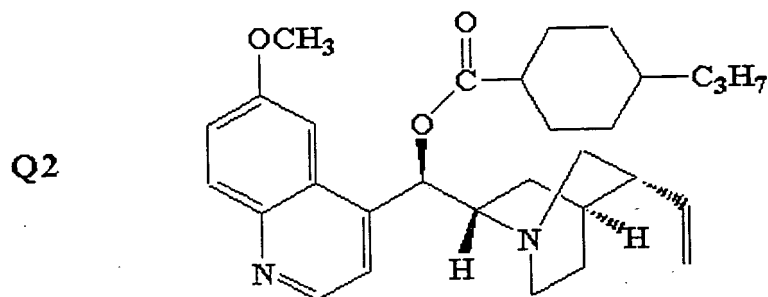
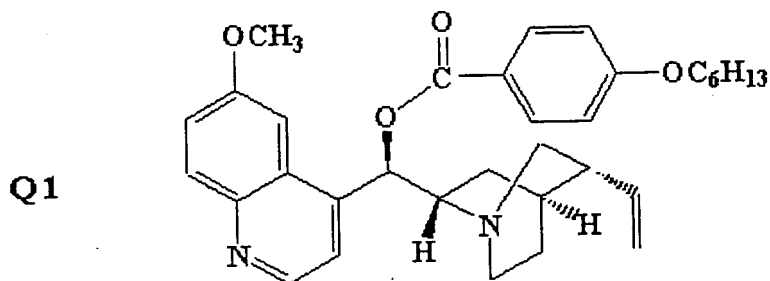


C3



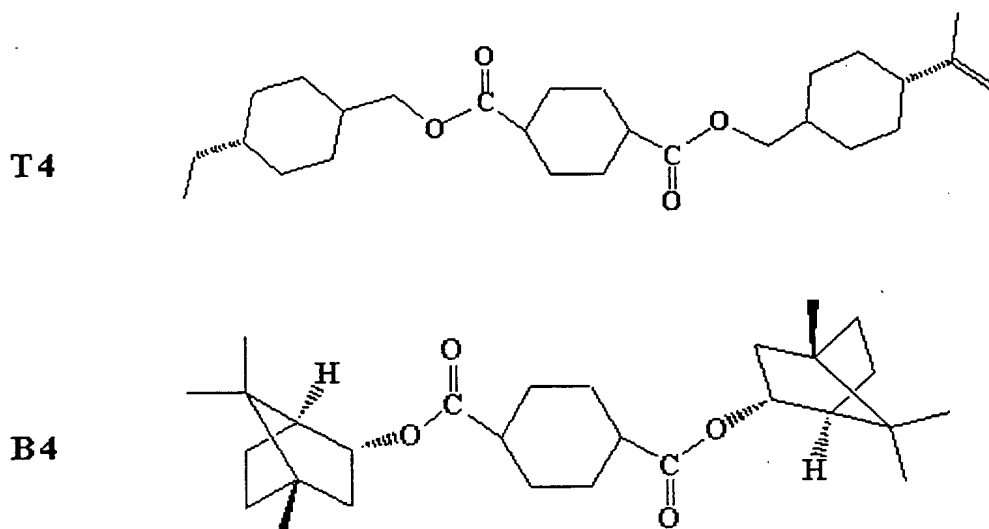
五、發明說明 (14)

包括具有光學活性奎寧(Quinine)天然物結構的Q1、Q2及Q3酯類化合物。

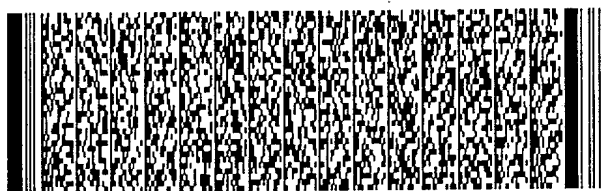


五、發明說明 (15)

本發明所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其特徵為公式(II)所示之具光學活性的多環有機酯類化合物，包括具有光學活性帖烯醇(Terpenol)天然物結構的T4酯類化合物及具有光學活性龍腦(Borneol)天然物結構的B4酯類化合物。



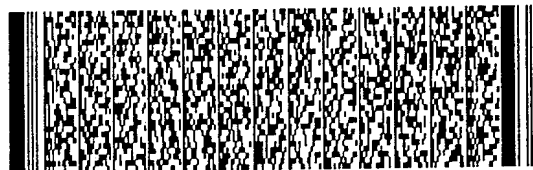
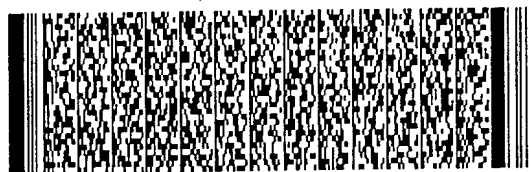
本發明所述之具有類似液晶核結構(core structure)之有機酸，其特徵為公式(III)及公式(IV)所示之具有類似液晶核結構(core structure)之有機酸，係包括苯甲酸(benzoic acid)、環己烷羧酸(cyclohexanecarboxylic acid)、雙苯甲酸(biphenyl carboxylic acid)、對-環己烷雙羧酸(para-cyclohexane-dicarboxylic acid)、對酞酸(terephthalic acid)等具有類似液晶核結構(core



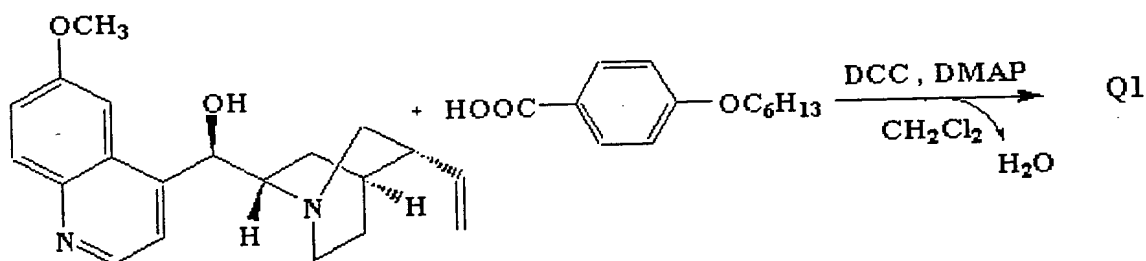
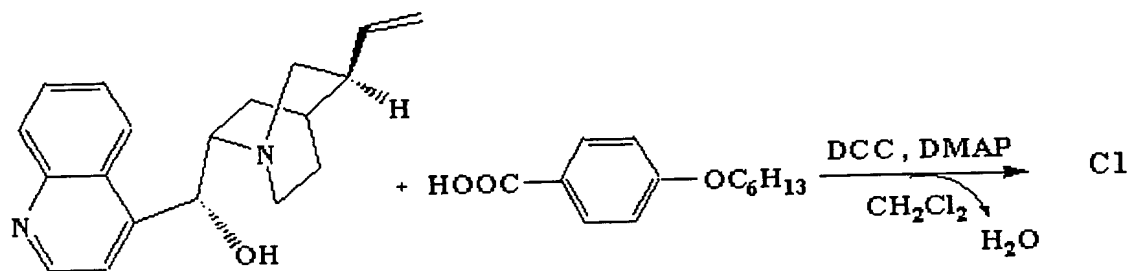
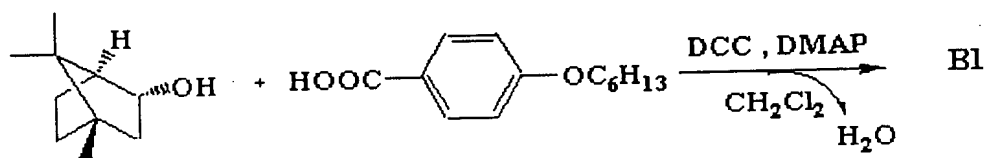
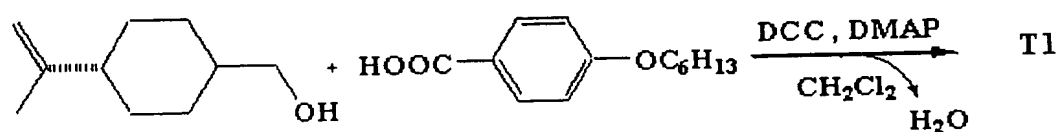
五、發明說明 (16)

structure) 之有機酸及其衍生物，像是4-n-己烷氧基苯甲酸(4-n-Hexyloxy-benzoic acid)、4-n-丙烷環己烷羧酸(4-n-Propyl-cyclohexanecarboxylic acid)、4'-n-癸烷氧基雙苯甲酸(4'-Decyloxy-biphenyl-4-carboxylic acid)及環己烷-1,4-雙羧酸(Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid)。

本發明所述之符合公式(I)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物的製造方法，其方法包括將公式(III)的似液晶核結構有機酸化合物與具光學活性的多環(multi-ring)醇類進行酯化反應，形成如公式(I)具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物。本發明所述之符合公式(I)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物的製造方法，係包括將4-n-己烷氧基苯甲酸(4-n-Hexyloxy-benzoic acid)分別與帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)等具有光學活性之多環有機醇天然物反應，分別產生T1、B1、C1及Q1等具光學活性之高螺旋扭轉力酯類化合物的方法，上述之所有反應其反應式如下所示：

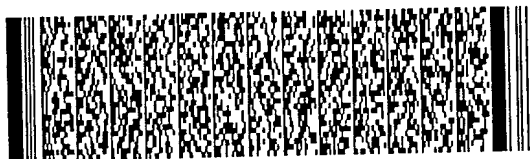


五、發明說明 (17)



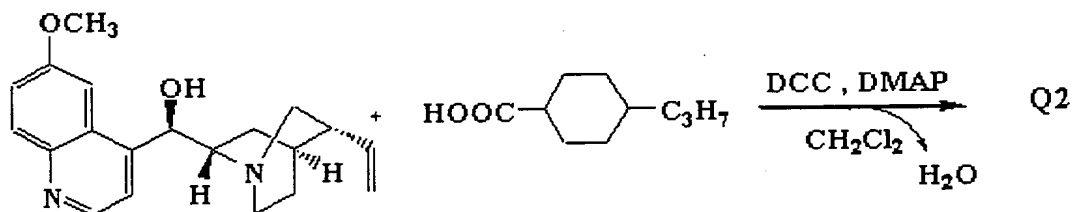
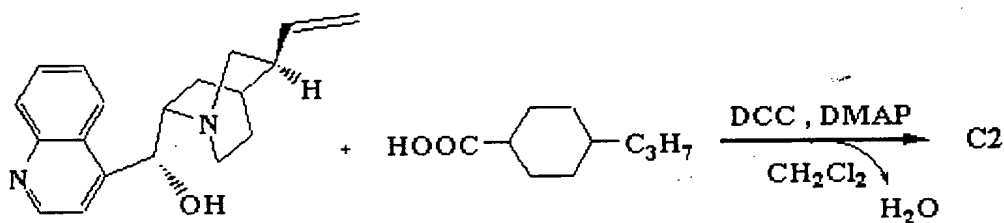
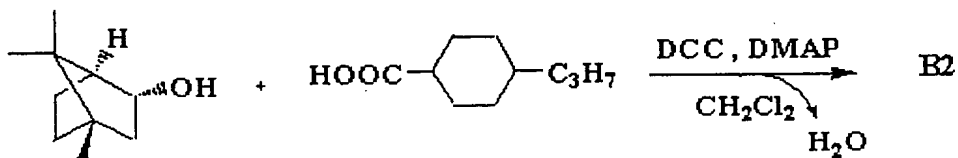
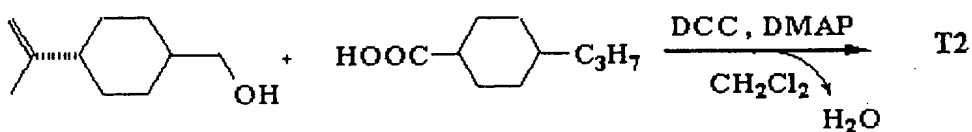
包括將4-n-丙烷環己烷羧酸

(4-n-Propyl-cyclohexanecarboxylic acid) 分別與與帖
烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀
(cinchonidine)、奎寧(Quinine)等具有光學活性之多環
有機醇天然物反應，分別產生T2、B2、C2及Q2等具光學活

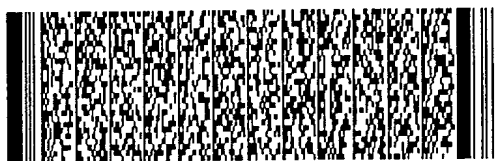


五、發明說明 (18)

性之高螺旋扭轉力酯類化合物的方法，上述之所有反應其反應式如下所示：

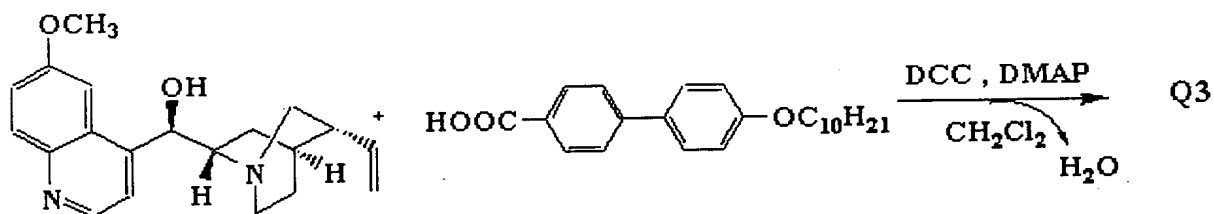
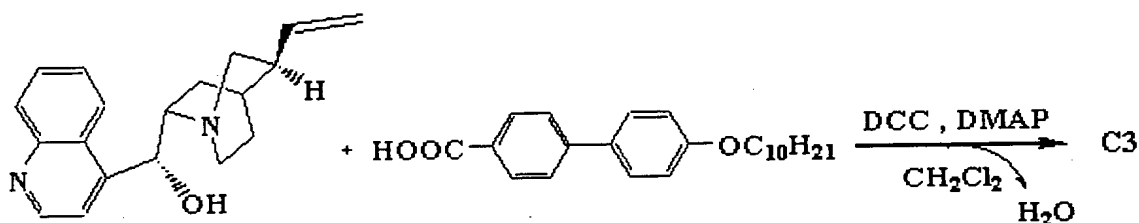
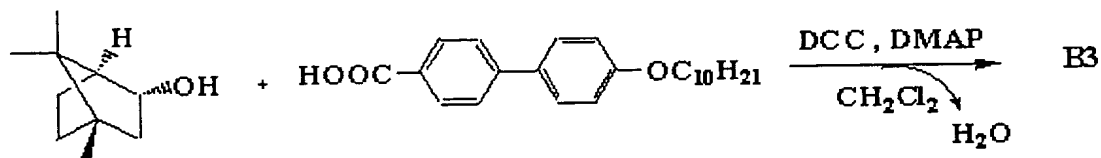
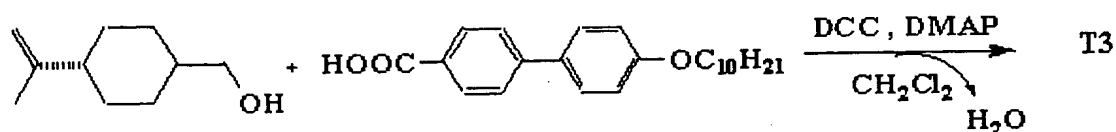


包括將4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸
(4'-Decyloxy-biphenyl-4-carboxylic acid) 分別與帖
烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀



五、發明說明 (19)

(cinchonidine)、奎寧(Quinine)等具有光學活性之多環有機醇天然物反應，分別產生T3、B3、C3及Q3等具光學活性之高螺旋扭轉力酯類化合物的方法。上述之所有反應其反應式如下所示：

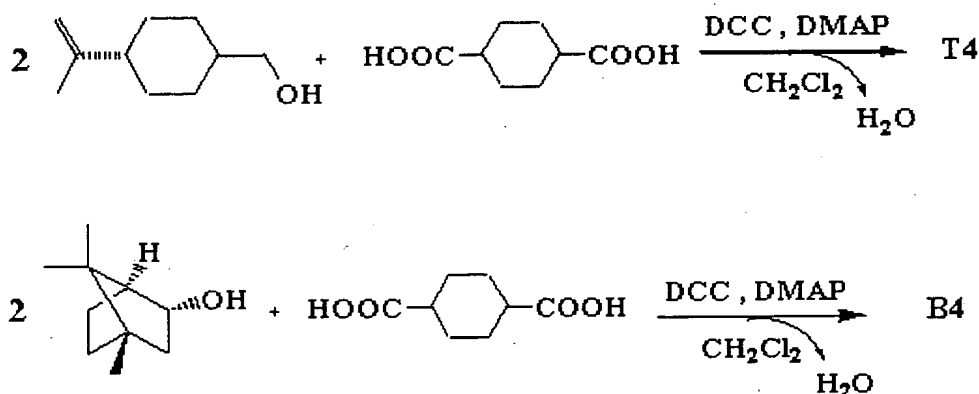


本發明所述之符合公式(II)結構之具光學活性高螺旋

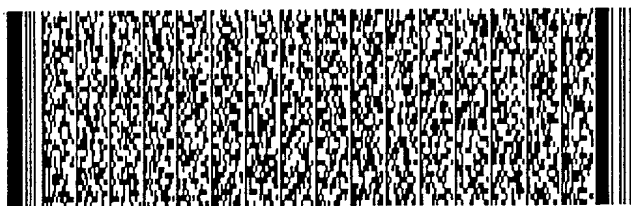


五、發明說明 (20)

扭轉力液晶添加物的製造方法，其方法包括將公式(IV)的有機酸化合物與具光學活性的多環(multi-ring)醇類進行酯化反應，形成如公式(II)具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物。本發明所述之符合公式(II)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物的製造方法，係包括將環己烷-1,4-雙羧酸(Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid)分別與帖烯醇(Terpenol)及龍腦(Borneol)等具有光學活性之多環有機醇天然物反應，分別產生T4及B4等具光學活性之高螺旋扭轉力酯類化合物的方法。上述之所有反應其反應式如下所示：



本發明所述之一種具有光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物之液晶組成物，尤其係指其成份(a)包含至少一種如上述公式(I)及公式(II)所述液晶添加物之液晶組成物，亦係包括至少一種如符合公式(I)的T1、T2、T3、



五、發明說明 (21)

B1、B2、B3、C1、C2、C3、Q1、Q2及Q3與符合公式(II)的T4及B4等具光學活性高螺旋扭轉力之酯類化合物的液晶組成物。

為讓本發明之上述和其他目的和特徵能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

實施方式：

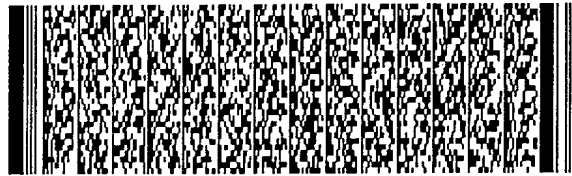
化合物之合成

以下列舉數個本發明所述之符合公式(I)及公式(II)結構之具光學活性高螺旋扭轉力液晶添加物，所有化合物之合成流程皆如上所示，其合成步驟詳述於後。

測試方法：

螺距與螺旋扭轉力HTP測試部分：

我們使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距。量測方法是將我們合成的新型旋光性分子以1 wt%的濃度混入Merck公司所提供的ZLI-1132中，升溫至ISO以毛細作用使之充填入楔形液晶盒內，進行螺距的量測，並以標準刻度尺(0.01mm)定出顯微鏡中的單位刻度長度移除標準刻度尺(0.01mm)放於顯微鏡載物台上透過目鏡對焦，量測兩條液晶缺陷線之間的距離，即可得螺距。我們可以重



五、發明說明 (22)

覆此步驟觀察三次所得之值再平均得到螺距。經由上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，經由換算可得HTP值。

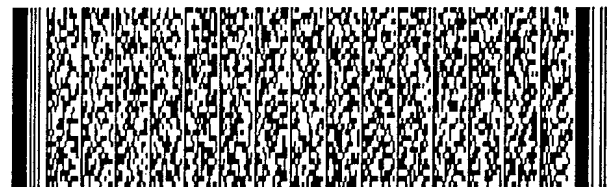
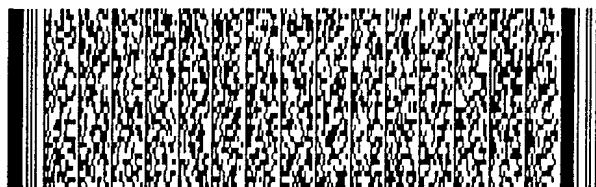
液晶添加物之合成：

【實施例1】

合成T1：[(4S)-4-異丙烯-1-環己烯基]甲基4-(己烷氧基)苯甲酸酯([(4S)-4-isopropenyl-1-cyclohexenyl] methyl 4-(hexyloxy) benzoate)

T1合成步驟：

於氮氣系統下，配置1g (6.6mmol) 帖烯醇(Terpenol)、1.46g (6.6mmol) 4-n-己烷氧基苯甲酸(4-n-Hexyloxy-benzoic acid)、1.36g (6.6mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.80g (6.6mmol) N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP)於裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane)的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙醚進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經管柱層析法(EA/n-Hex=1:4)純化，純化後得白色固體；熔點為45~46℃，產率為38%， $[\alpha] = -81.27$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為84.6 μm ，將上述步驟所得之



五、發明說明 (23)

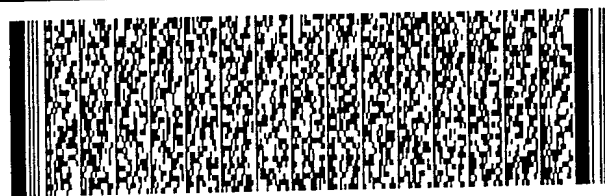
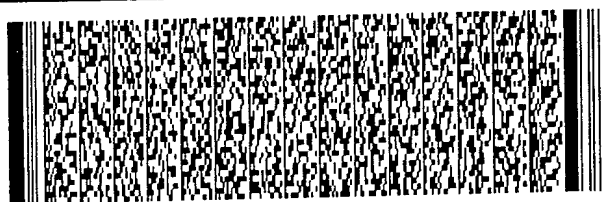
螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $HTP = 1.18$ 。

【實施例2】

合成T2：[(4S)-4-異丙烯-1-環己烯基]甲基4-丙烷-1-環己烷羧酸酯 ([(4S)-4-isopropenyl-1-cyclohexenyl]methyl 4-propyl-1-cyclohexanecarboxylate)

T2 合成步驟：

於氮氣系統下，配置1g (6.6mmol) 帖烯醇(Terpenol) 及1.3g (7.2mmol) 4-n-丙烷環己烷羧酸 (4-n-Propyl-cyclohexanecarboxylic acid)、1.61g (7.8mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC) 及1g (8.2mmol) N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙醚進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經管柱層析法(EA/n-Hex = 1 : 20) 純化，純化後得無色液體，純度為99%。其產率為32.4%， $[\alpha] = -52.4$ 。使用Olympus MX50 光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P) 為 $80.9 \mu m$ ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $HTP = 1.24$ 。



【實施例3】

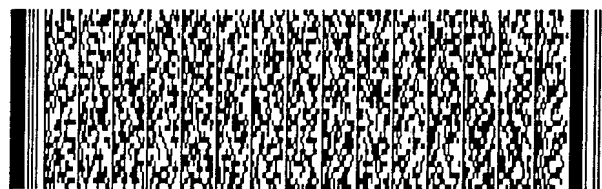
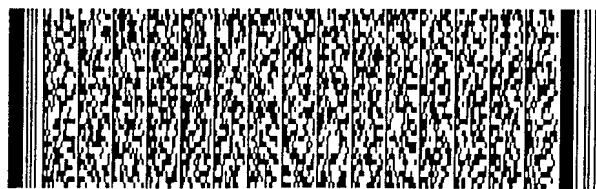
合成T3：[(4S)-4-異丙烯-1-環己烯基] 4-(癸烷氧基)雙苯基苯甲酸酯([(4S)-4-isopropenyl-1-cyclohexenyl]4-(decyloxy) biphenyl benzoate)

T3合成步驟：

於氮氣系統下，配置0.47g (3.1mmol)帖烯醇(Terpenol)、1g (2.8mmol)4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸(4'-Decyloxy-biphenyl -4-carboxylic acid)、0.71g (3.4mmol)N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.42g (3.41mmol)N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP)加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane)的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙醚進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，將產物溶劑抽乾，分別加入正己烷及甲醇過濾純化後得白色固體，純度為99%，熔點為55℃， $[\alpha] = -31.03$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為75.7 μm ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 1.32$ 。

【實施例4】

合成T4：雙[(4S)-4-異丙烯-1-環己烯基] 1,4-環己烷



五、發明說明 (25)

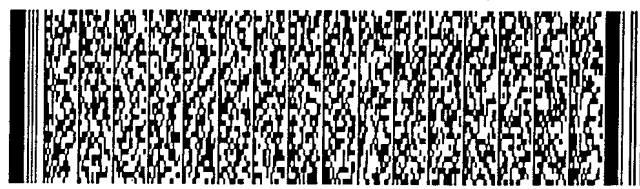
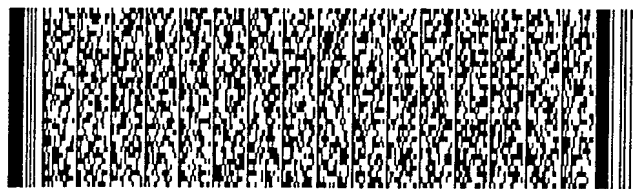
雙羧酸脂(di[(4S)-4-isopropenyl-1-cyclohexenyl]1, 4-cyclohexanedicarboxylate)

T4 合成步驟:

於氮氣系統下，配置0.97g (6.4mmol) 帖烯醇 (Terpenol)、0.5g (2.9mmol) 環己烷-1,4-雙羧酸 (Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid)、1.38g (13.3mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC) 及0.82g (6.6mmol) N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙醚進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經管柱層析法(EA/n-Hex = 1 : 5) 純化，純化後得無色液體。其熔點為89℃，純度為99.43%，產率為18.11%， $[\alpha] = -66.1$ 。使用Olympus MX50 光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P) 為50.5 μ m，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $HTP = 1.98$ 。

【實施例5】

合成B1: (1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-三甲基雙環[2.2.1]庚烷-2-基4-(己烷氧基)苯甲酸酯 ((1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-trimethylbicyclo[2.2.1] hept-2-yl 4-(hexyloxy) benzoate)



五、發明說明 (26)

B1 合成步驟:

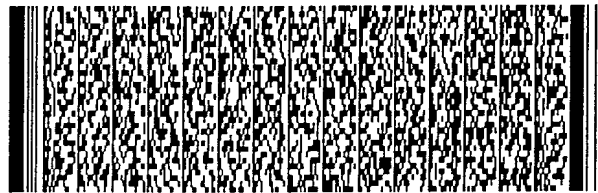
於氮氣系統下配置0.76g (4.9mmol)左旋龍腦 (L-Borneol)、1g (4.5mmol)4-n-己烷氧基苯甲酸 (4-n-hexyloxy-benzoic acid)、1.11g (5.4mmol) N, N'-二環己基碳二亞胺(N, N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.68g (5.4mmol)N, N-二甲基氨基吡啶(N, N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP)加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane)的反應瓶中,於室溫下攪拌1小時,然後加熱迴流二十四小時,將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙醚進行多次萃取,再以硫酸鎂除水,過濾及濃縮,所得產物經管柱層析法(EA/n-Hex = 1 : 4)純化,純化後得白色固體。其純度為100%,產率為74.53%,
[α] = -25.7。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為8.2 μ m,將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中,可求得螺旋扭轉力 $HTP = 12.23$ 。

【實施例6】

合成B2 : (1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-三甲基雙環[2.2.1]庚烷-2-基4-丙烷-1-環己烷羧酸脂 ((1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-trimethylbicyclo [2.2.1]hept-2-yl 4-propyl-1-cyclohexanecarboxylate)

B2 合成步驟:

於氮氣系統下,配置1g (6.5mmol) 左旋龍腦



五、發明說明 (27)

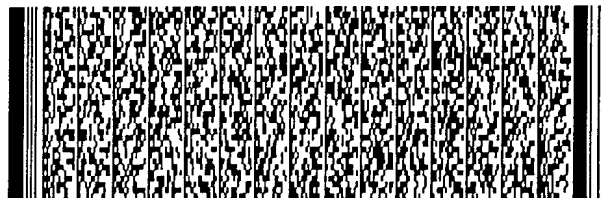
(L-Borneol)、1.28g (7.1mmol) 4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸(4'-Decyloxy-biphenyl-4-carboxylic acid)、1.61g (7.8mmol) N, N'-二環己基碳二亞胺(N, N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC) 及 0.95g (7.8mmol) N, N-二甲基氨基吡啶(N, N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有 80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌 1 小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經(MeOH/CH₂Cl₂ = 3 : 1) 再結晶純化得白色固體。其純度為 100%，產率為 21.36%，
[α] = -22.82。使用 Olympus MX50 光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P) 為 11.8 μ m，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $HTP = 8.45$ 。

【實施例 7】

合成 B3：(1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-三甲基雙環[2.2.1]庚烷-2-基 4-(癸烷氧基)雙苯基苯甲酸酯((1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl 4-(decyloxy)-biphenylbenzoate)

B3 合成步驟：

於氮氣系統下，配置 0.48g (3.1mmol) 左旋龍腦(L-Borneol)、1g (4.5mmol) 4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸(4'-Decyloxy-biphenyl-4-carboxylic acid)、0.70g



五、發明說明 (28)

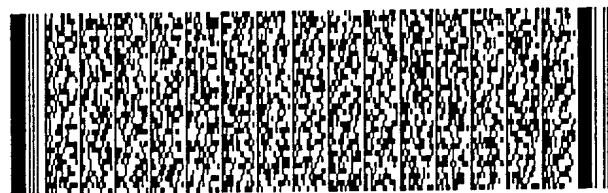
(5.4mmol)N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.41g (5.4mmol)N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經(MeOH/CH₂Cl₂ = 3 : 1)再結晶純化得白色固體。其純度為100%，產率為48.32%， $[\alpha] = -18.94$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為10.2 μm ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 9.85$ 。

【實施例8】

合成B4：雙[(1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-三甲基雙環[2.2.1]庚烷-2-基] 1,4-環己烷雙羧酸脂(di[(1S, 2R, 4S)-4, 7, 7-trimethylbicyclo [2.2.1]hept-2-yl] 1,4-cyclohexanedicarboxylate)

B4 合成步驟：

於氮氣系統下，配置0.99g (6.4mmol)左旋龍腦(L-Borneol)、0.5g (2.9mmol)環己烷-1,4-雙羧酸(Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid)、1.38g (6.7mmol)N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.82g (6.7mmol)N,N-二甲基氨基



五、發明說明 (29)

吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經(MeOH/CH₂Cl₂ = 7 : 4)再結晶純化得白色固體。其熔點為77℃，純度為97.68%，產率為82%，[α] = -21.33。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為13.5 μm，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $HTP = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $HTP = 7.39$ 。

【實施例9】

合成C1：(R)-1-(4-喹啉)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-乙烯基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基 4-(己烷氧基)苯甲酸酯 ((R)-1-(4-quinolyl)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methyl 4-(hexyloxy)benzoate)

C1 合成步驟：

於氮氣系統下，配置2.91g (9.9mmol) 辛可尼汀(cinchonidine)、2g (9.0mmol) 4-n-己烷氧基苯甲酸(4-n-hexyloxy-benzoic acid)、2.23g (10.8mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及1.32g (10.8mmol) N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝

五、發明說明 (30)

有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經甲醇再結晶純化得白色固體。其熔點為70℃，純度為99.60%，產率為72.3%，

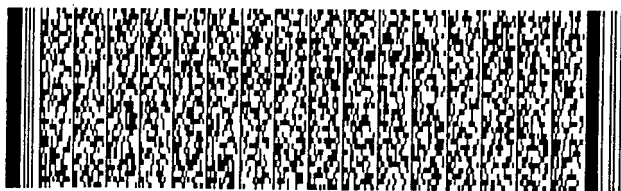
$[\alpha] = +57.59$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為 $5.1 \mu\text{m}$ ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 19.7$ 。

【實施例10】

合成C2：(R)-1-(4-喹啉)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-乙烯基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基4-丙烷-1-環己烷羧酸脂 ((R)-1-(4-quinolyl)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methyl 4-propyl-1-cyclohexanecarboxylate

C2合成步驟：

於氮氣系統下，配置2.7g (9.2mmol)辛可尼汀(cinchonidine)、1.5g (8.3mmol)4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸(4'-Decyloxy-biphenyl -4-carboxylic acid)、2.1g (10mmol)N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及1.2g (10mmol)N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane)的反應瓶中，於室溫下



五、發明說明 (31)

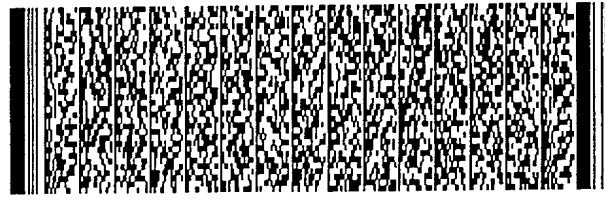
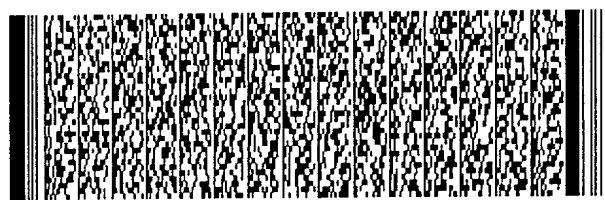
攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經甲醇再結晶純化得白色固體。其純度為91.31%， $[\alpha] = +5.52$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為 $3.1 \mu\text{m}$ ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 5.52$ 。

【實施例11】

合成C3: (R)-1-(4-喹啉)-1-[(2S,4S,5R)-5-乙烯基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基4-(癸烷氧基)雙苯基苯甲酸酯 ((R)-1-(4-quinolyl)-1-[(2S,4S,5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methyl 4-(decyloxy) biphenylbenzoate)

C3 合成步驟:

於氮氣系統下，配置1.83g (6.2mmol) 辛可尼汀 (cinchonidine)、2g (5.6mmol) 4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸 (4'-Decyloxy -biphenyl-4-carboxylic acid)、1.4g (6.8mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺 (N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC) 及0.83g (6.8mmol) N,N-二甲基氨基吡啶 (N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷 (dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及正己烷進行多次萃取，再以硫酸鎂除



五、發明說明 (32)

水，過濾及濃縮，所得產物經甲醇再結晶純化得白色固體。其熔點為81℃，純度為99.36%，產率為29%，

$[\alpha] = +105.96$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為2.8 μm ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 35.5$ 。

【實施例12】

合成Q1: (R)-1-(6-甲氧基-4-喹啉)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-乙基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基 4-(己烷氧基)苯甲酸酯((R)-1-(6-methoxy-4-quinolyl)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methyl 4-(hexyloxy)benzoate)

Q1合成步驟:

於氮氣系統下，配置1.61g (4.9mmol)奎寧(Quinine)、1g (4.5mmol)4-n-己烷氧基苯甲酸(4-n-hexyloxy-benzoic acid)、1.11g (5.4mmol) N, N'-二環己基碳二亞胺(N, N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)及0.66g (5.4mmol) N, N-二甲基氨基吡啶(N, N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP)加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane)的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及乙酸乙酯進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經管柱層析法(EA)純化得白色固體。其

五、發明說明 (33)

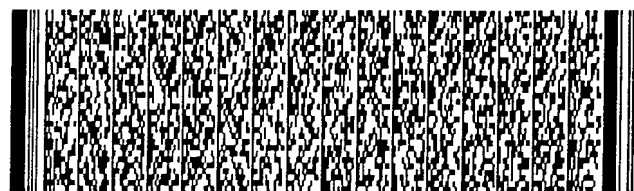
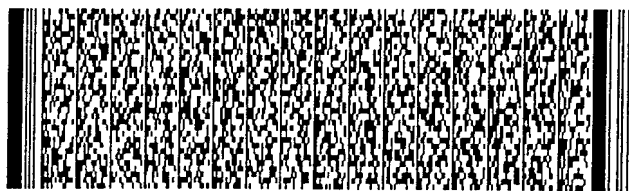
純度為90.1%，產率為19.1%， $[\alpha] = +12.07$ 。使用Olympus MX50 光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length, P)為4.5 μm ，將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中，可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 22.2$ 。

【實施例13】

合成Q2: (R)-1-(6-甲氧基-4-喹啉)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-乙烯基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基4-丙烷-1-環己烷羧酸脂 ((R)-1-(6-(R)-1-(6-methoxy-4-quinolyl)-1-[(2S, 4S, 5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl] methyl 4-propyl-1-cyclohexanecarboxylate)

Q2 合成步驟:

於氮氣系統下，配置2.97g (9.2mmol) 奎寧 (Quinine)、1.5g (8.3mmol) 4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸 (4'-Decyloxy-biphenyl -4-carboxylic acid)、2.1g (10mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺 (N,N'-Dicyclohexyl carbodimide, DCC)、1.22g (10mmol) N,N-二甲基氨基吡啶 (N,N-(dimethyl amino)-pyridine, DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中，於室溫下攪拌1小時，然後加熱迴流二十四小時，將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及甲醇進行多次萃取，再以硫酸鎂除水，過濾及濃縮，所得產物經(MeOH/CH₂Cl₂ = 3 : 1)再結晶純化純化得白色固體。其純度為97.2%，產率為10%， $[\alpha] = +9.27$ 。使用Olympus MX50 光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch



五、發明說明 (34)

length , P) 為 $2.82 \mu\text{m}$, 將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中 , 可求得螺旋扭轉力 $\text{HTP} = 35.46$ 。

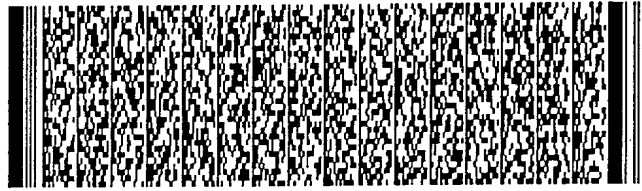
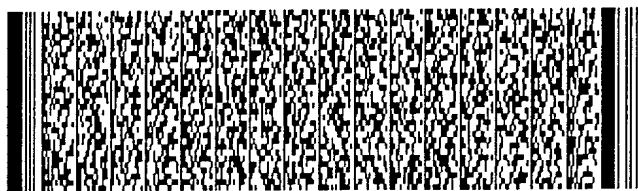
【實施例14】

合成Q3: (R)-1-(6-甲氧基-4-喹啉)-1-[(2S,4S,5R)-5-乙基-1-氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基]甲基4-(癸烷氧基)雙苯基苯甲酸酯(R)-1-(6-methoxy-4-quinolyl)-1-[(2S,4S,5R)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methyl 4-(decyloxy)biphenyl benzoate)

Q3 合成步驟:

於氮氣系統下 , 配1g (3.1mmol) 奎寧(Quinine) 、1g (2.8mmol) 4'-n-癸烷氧基雙苯-4-羧酸(4'-Decyloxy-biphenyl-4-carboxylic acid) 、0.7g (3.4mmol) N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodimide , DCC) 及0.41g (3.4mmol) N,N-二甲基氨基吡啶(N,N-(dimethyl amino)-pyridine , DMAP) 加入裝有80ml 二氯甲烷(dichloromethane) 的反應瓶中 , 於室溫下攪拌1小時 , 然後加熱迴流二十四小時 , 將反應冷卻至室溫。以蒸餾水及甲醇進行多次萃取 , 再以硫酸鎂除水 , 過濾及濃縮 , 所得產物經(甲醇/二氯甲烷=3:1)再結晶純化純化得白色固體。其純度為100% , 產率為35.8% ,

$[\alpha] = +15.76$ 。使用Olympus MX50光學偏光顯微鏡量測螺距值(pitch length , P) 為 $1.7 \mu\text{m}$, 將上述步驟所得之螺距值再帶入公式 $\text{HTP} = (P \times c)^{-1}$ 中 , 可求得螺旋扭轉力HTP



= 59.1°。

我們將實施例1至實施例14所得之液晶添加物其螺距值P與螺旋扭轉力HTP量測結果整理如表1所示：




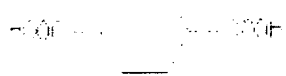
	Terpene	Borneol	Camphor	Quinine
	Pitch=84.6μm HTP=1.18 [α] _D = -81.27	Pitch=8.2μm HTP=12.23 [α] _D = -25.7	Pitch=5.1μm HTP=19.7 [α] _D = +57.59	Pitch=4.5μm HTP=22.2 [α] _D = +12.07
	Pitch=80.9μm HTP=1.24 [α] _D = -52.4	Pitch=11.8μm HTP=8.45 [α] _D = -22.82	Pitch=3.1μm HTP=32.2 [α] _D = +5.52	Pitch=2.82μm HTP=35.46 [α] _D = +9.27
	Pitch=75.7μm HTP=1.32 [α] _D = -31.03	Pitch=10.2μm HTP=9.85 [α] _D = -18.94	Pitch=2.8μm HTP=35.5 [α] _D = +105.96	Pitch=1.7μm HTP=59.1 [α] _D = +15.76
	Pitch=50.5μm HTP=1.98 [α] _D = -66.1	Pitch=13.5μm HTP=7.39 [α] _D = -21.33		

表 1

新型膽固醇液晶配方調配：

我們將所量測出HTP > 15 μm⁻¹的分子做進一步的互溶性測試，並更進一步的調控新型膽固醇液晶的Pitch使得



其反射波長為560nm。我們選用Merck公司所提供的商品液晶ZLI-5100-100、ZLI-5200-100、ZLI-5400-100、MLC-6657-100、MLC-6700-100與Dic公司所提供的液晶RPD-88873作為向列型(nematic)液晶母體，將我們合成出的Q3分子以不同比例的濃度混入調配，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為560nm。

【實施例15】

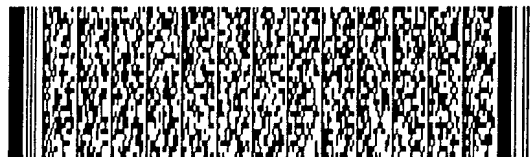
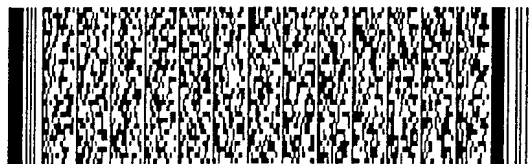
液晶組成物(A)

將Q3分子混入Merck公司所提供的商品ZLI-5100-100向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與ZLI-5100-100向列型液晶母體重量濃度比例之關係為10%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成物(A)做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第1圖所示。

【實施例16】

液晶組成物(B)

將Q3分子混入Merck公司所提供的商品ZLI-5200-100向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與ZLI-5200-100向列型液晶



五、發明說明 (37)

母體重量濃度比例之關係為13.5%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成物(B)做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第2圖所示。

【實施例17】

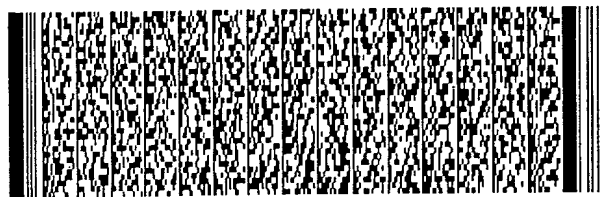
液晶組成物(C)

將Q3分子混入Merck公司所提供的商品ZLI-5400-100向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與ZLI-5400-100向列型液晶母體重量濃度比例之關係為12%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成物(C)做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第3圖所示。

【實施例18】

液晶組成物(D)

將Q3分子混入Merck公司所提供的商品MLC-6657-100向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與MLC-6657-100向列型液晶



母體重量濃度比例之關係為12.22%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成(D)物做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第4圖所示。

【實施例19】

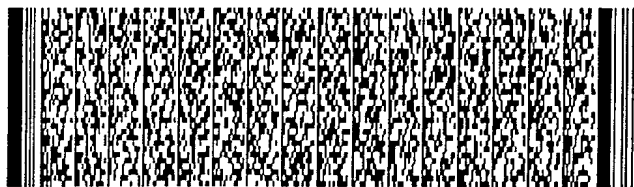
液晶組成物(E)

將Q3分子混入Merck公司所提供的商品MLC-6700-100向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與MLC-6700-100向列型液晶母體重量濃度比例之關係為11.38%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成物(E)做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第5圖所示。

【實施例20】

液晶組成物(F)

將Q3分子混入Dic公司所提供的商品RPD-88873向列型液晶母體中，使得調配出之膽固醇液晶配方反射波長為黃綠色(560nm)，此時Q3與RPD-88873向列型液晶母體重量濃



五、發明說明 (39)

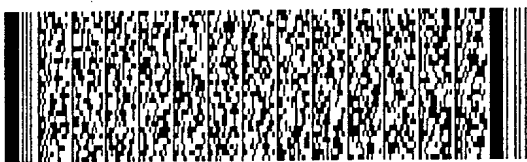
度比例之關係為12%(以液晶組合物總重為基準)。將所得的液晶組成物(F)做膽固醇液晶配方反射波長560nm時的光電量測。量測方式為使用碧悠電子公司所提供之2吋PDA面板，將調配出之新型膽固醇液晶分子灌入其中，測試其反射率對電壓的關係，所得結果如第6圖所示。

Q3 液晶添加物與每一向列型液晶母體重量濃度比例之關係如表2所示：

液晶組成物	向列型液晶母體	Q3 濃度(wt%)
A	ZLI-5100-100	10%
B	ZLI-5200-100	13.52%
C	ZLI-5400-100	12%
D	MLC-6657-100	12.26%
E	MLC-6700-100	11.49%
F	RPD-88873	12%

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

綜上所述，本發明和習知技術比較之下，具有以下之



優點：

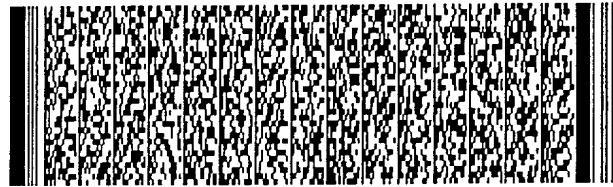
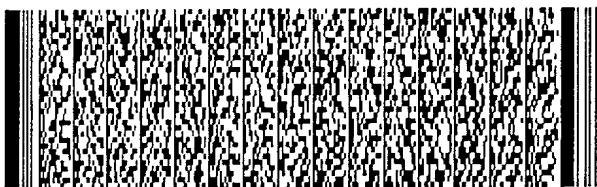
(1) 本發明之液晶添加物，因其具有高光學旋光度、不對稱中心之單醇基天然物結構，所以具有較高之螺旋扭轉力，尤其是具有辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物醇類結構的化合物，像是C3及Q3，其螺旋扭轉力分別高達59.1及35.5，大大的超越一般習知液晶添加物所具有之螺旋扭轉力。

(2) 本發明在分子的設計上特別引用了與液晶分子相似的結構為新旋光性分子的一部份，這樣一來提高新旋光性分子與向列型液晶間的互溶性。本發明之新型旋光性分子添加於液晶組成物時，液晶添加物之組成大於15wt%時仍有優良的互溶性。

(3) 光學活性官能基原料易於取得，也為本發明之特點。本發明之液晶添加物，因其光學活性官能基(天然物醇類架構)具有較佳光學性質、光學純度與高螺旋扭轉力，而且常用於香料化學工業，大量原料極易取得，與一般習知液晶添加物相比，更可大幅降低成本。

(4) 本發明係將具有光學活性之多環有機醇天然物與類似液晶核結構(core structure)之有機酸進行酯化反應，合成步驟簡單，適合放大量產即可形成所需之液晶添加物，所以在使用及製備上非常的方便。

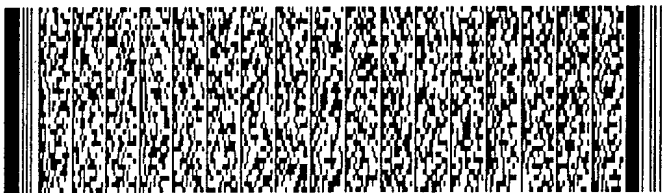
(5) 顯示器將朝向可攜式、戶外使用的反射式顯示器，因此顯示器對於溫度的依存性及光的穩定性極為重要。本發明之新型光學活性分子對於液晶配方具有光穩定



度高且對於溫度依存性低，十分適合用於反射式顯示器。

(6) 本發明之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，如果結構包含辛可尼汀(cinchonidine)或是奎寧(Quinine) (也就是C與Q族的化合物)，因其末端具有可反應性雙鍵，更可應用於反應型液晶聚合反應，成膜作為偏光板或彩色濾光片。

(7) 習知之液晶添加物因為其較低的螺旋扭轉力，因此需較多的量添加於顯示器用液晶配方中才能達到顯示器的效能。本發明之液晶添加物具有較高螺旋扭轉力，可用於傳統穿透式顯示器(TN, STN, TFT)，將可減少液晶添加物於整個液晶組合物之用量，達到有效控制液晶分子扭轉的方向與LCD面板要求，進而達成降低整體液晶組合物，乃至於面板之價格。



圖式簡單說明

第1圖係顯示本發明實施例15液晶組成物(A)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

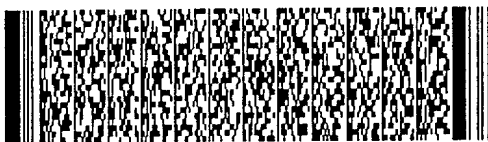
第2圖係顯示本發明實施例16液晶組成物(B)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

第3圖係顯示本發明實施例17液晶組成物(C)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

第4圖係顯示本發明實施例18液晶組成物(D)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

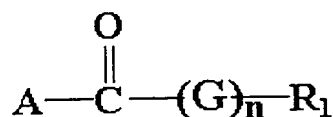
第5圖係顯示本發明實施例19液晶組成物(E)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

第6圖係顯示本發明實施例20液晶組成物(F)做反射波長560nm時的光電量測，其反射率對電壓的關係圖。

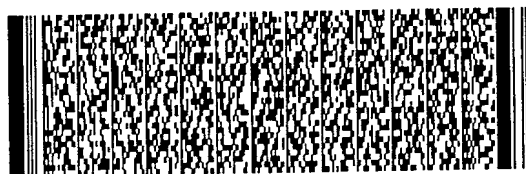
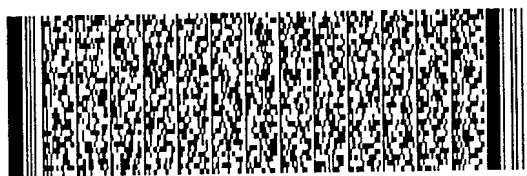


1. 一種具光學活性之高螺旋扭轉力(Helical Twisting Power, HTP)液晶添加物，包括如公式(I)所示之具光學活性的多環(multi-ring)有機酯類化合物，

公式(I)



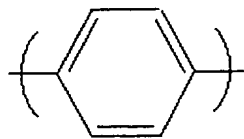
其中A為天然具光學活性的多環(multi-ring)氧基，係擇自帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物醇類之羥基去氫所留下之殘基；R₁係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取代；G為環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代；n是1、2或3，當n為2或3時每一G係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。



六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_6H_{13}$ 、A為帖烯

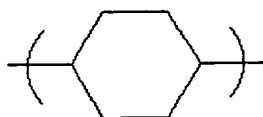
醇(Terpenol)氧基、G為



，且 $n=1$ 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-C_3H_7$ 、A為帖烯

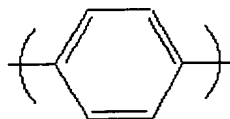
醇(Terpenol)氧基、G為



，且 $n=1$ 。

4. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_{10}H_{21}$ 、A為帖

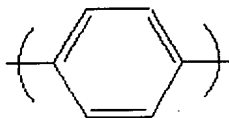
烯醇(Terpenol)氧基、G為



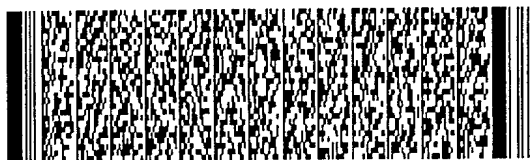
，且 $n=2$ 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_6H_{13}$ 、A為龍腦

(Borneol)氧基、G為

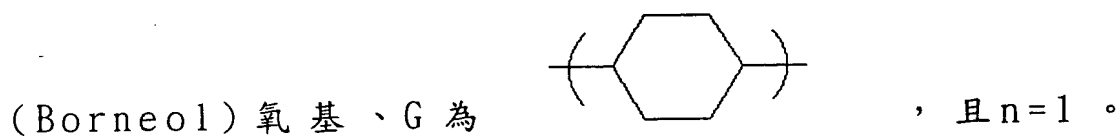


，且 $n=1$ 。

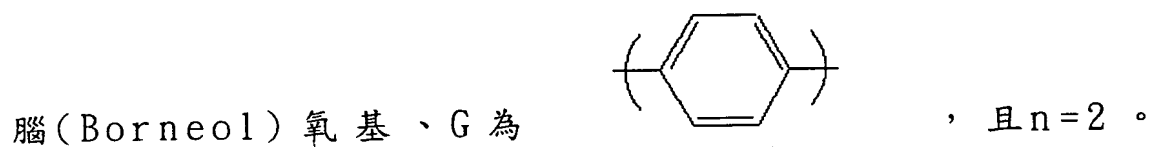


六、申請專利範圍

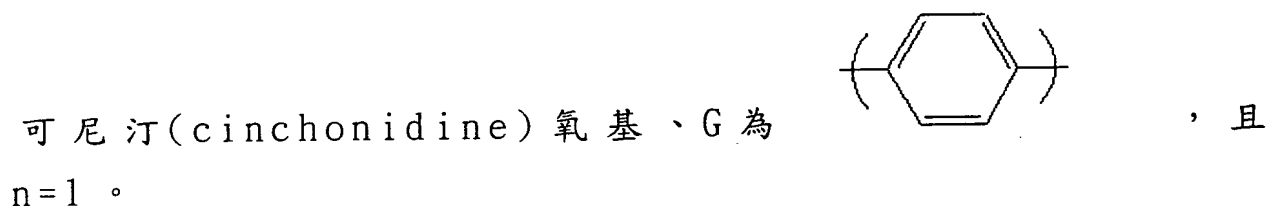
6. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-C_3H_7$ 、A為龍腦



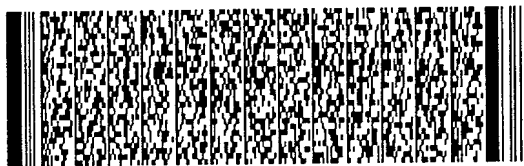
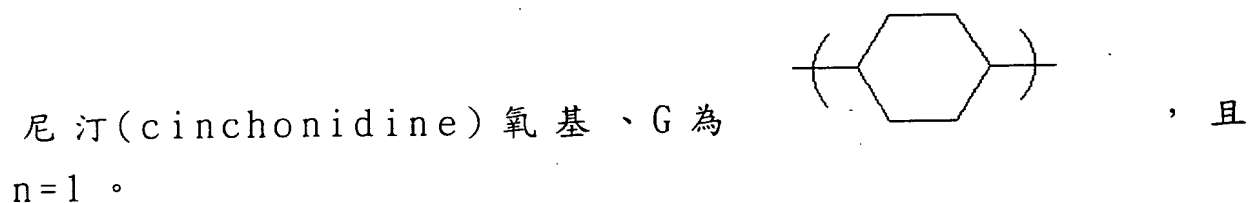
7. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_{10}H_{21}$ 、A為龍



8. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_6H_{13}$ 、A為辛

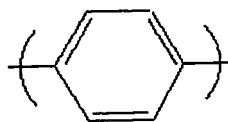


9. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-C_3H_7$ 、A為辛可



六、申請專利範圍

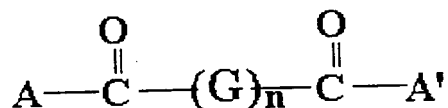
10. 如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中公式(I)的 R_1 為 $-OC_{10}H_{21}$ 、A為辛



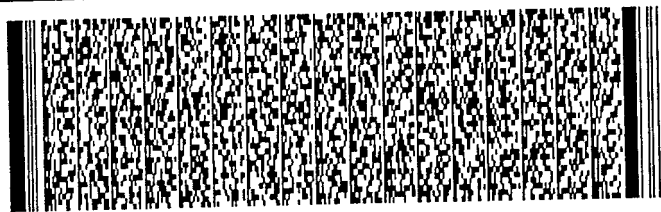
可尼汀(cinchonidine)氧基、G為
 $n=2$ 。

11. 一種具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其特徵為公式(II)所示之具光學活性的多環(multi-ring)有機酯類化合物，

公式(II)



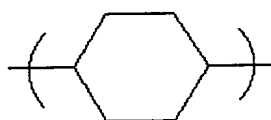
在公式(II)的化合物，其中A及A'為天然具光學活性的多環(multi-ring)有機氧基，係擇自帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物醇類或其衍生物之羥基去氫所留下之殘基；G為環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含



六、申請專利範圍

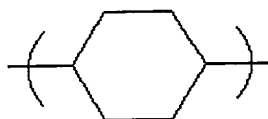
有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代； n 是1、2或3，當 n 為2或3時每一 G 係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。

12. 如申請專利範圍第11項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中在公式(II)的 A 及 A^1 係同時為



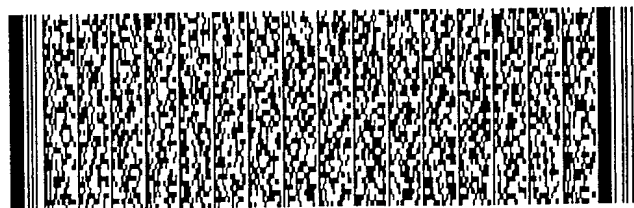
帖烯醇(Terpenol)氧基、 G 為，且 $n=1$ 。

13. 如申請專利範圍第11項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，其中在公式(II)的 A 及 A^1 係同時為

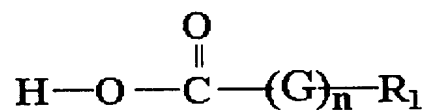


龍腦(Borneol)氧基、 G 為，且 $n=1$ 。

14. 一種製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其包含將公式(III)的有機酸化合物與具光學活性的多環(multi-ring)醇類進行酯化反應，形成如申請專利範圍第1項所述之公式(I)具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，

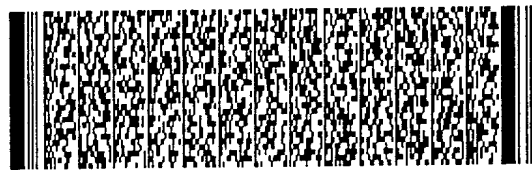
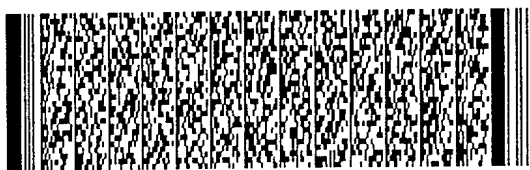


公式(III)



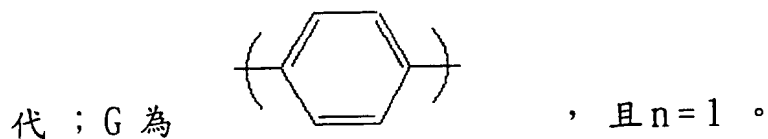
在公式(III)的有機酸化合物，其中 R_1 係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取代；G為環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代；n是1、2或3，當n為2或3時每一G係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。

15. 如申請專利範圍第14項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中具光學活性的多環(multi-ring)醇類係為帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物或其衍生物。

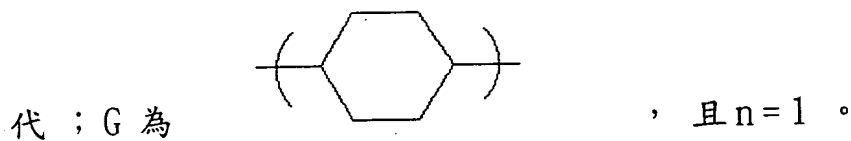


六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第14項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(III)的有機酸化合物其 R_1 係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取



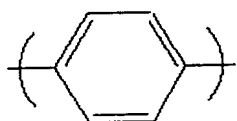
17. 如申請專利範圍第14項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(III)的有機酸化合物其 R_1 係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取



18. 如申請專利範圍第14項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(III)的有機酸化合物其 R_1 係為氫、鹵素、烷基、硫烷基或烷氧基，其中烷基、硫烷基或烷氧基係含有1-10個碳原子，係為直鏈或具支鏈者，且其中1個以上的氫原子可受鹵素原子所取



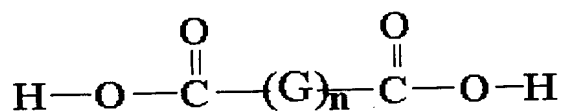
代；G 為



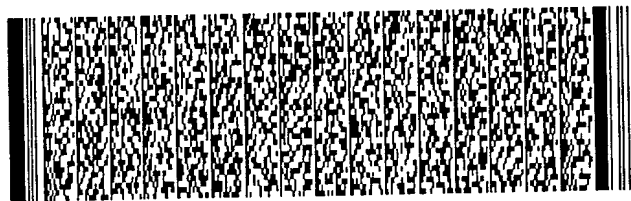
，且 $n=2$ 。

19. 一種製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其包含將公式(IV)的有機酸化合物與一種或一種以上具光學活性的多環(multi-ring)醇類進行酯化反應，形成如申請專利範圍第11項所述之公式(II)具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物，

公式(IV)

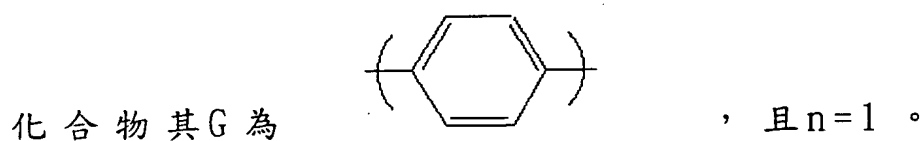


在公式(III)的有機酸化合物，G為環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代；n是1、2或3，當n為2或3時每一G係為相同或不同之環烷基、雜環基、具一或一以上不飽和鍵的環烷基及雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基或是雜芳烷基，且其中環原子上的氫視需要可被含有1-10個碳原子的烷基、含有1-10個碳原子的烷氧基或鹵素原子所取代。

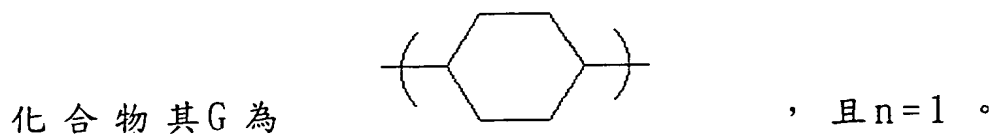


20. 如申請專利範圍第19項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中一種或一種以上具光學活性的多環(multi-ring)醇類係為帖烯醇(Terpenol)、龍腦(Borneol)、辛可尼汀(cinchonidine)、奎寧(Quinine)天然物或及其衍生物。

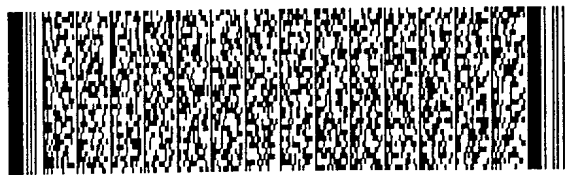
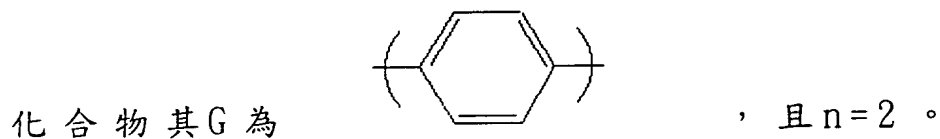
21. 如申請專利範圍第19項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(IV)的有機酸



22. 如申請專利範圍第19項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(IV)的有機酸



23. 如申請專利範圍第19項所述之製造具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物的方法，其中公式(IV)的有機酸



六、申請專利範圍

24. 一種液晶組合物，其包括：

(a) 3wt% 至 30wt% 以液晶組合物總重為基準之至少一種如申請專利範圍第1項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物；以及

(b) 3wt% 至 97wt% 以液晶組合物總重為基準之液晶，其與成份(a)不同。

25. 如申請專利範圍第23項所述之一種液晶組合物，其中具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物係佔該液晶組合物5wt% 至 20wt%。

26. 一種液晶組合物，其包括：

(a) 3wt% 至 30wt% 以液晶組合物總重為基準之至少一種如申請專利範圍第2、3、4、5、6、7、8、9或10項中任一項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物；以及

(b) 3 wt% 至 97wt% 以液晶組合物總重為基準之液晶，其與成份(a)不同。

27. 如申請專利範圍第26項所述之一種液晶組合物，其中具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物係佔該液晶組合物5wt% 至 20wt%。

28. 一種液晶組合物，其包括：

(a) 3wt% 至 30wt% 以液晶組合物總重為基準之至少一種



六、申請專利範圍

如申請專利範圍第11項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物；以及

(b) 3wt% 至 97wt% 以液晶組合物總重為基準之液晶，其與成份(a)不同。

29. 一種液晶組合物，其包括：

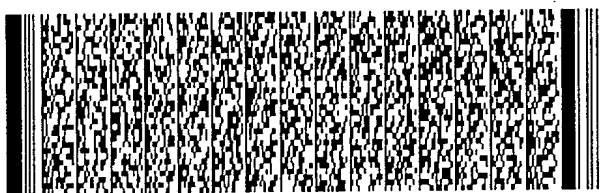
(a) 3wt% 至 30wt% 以液晶組合物總重為基準之至少一種如申請專利範圍第12或13項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物；以及

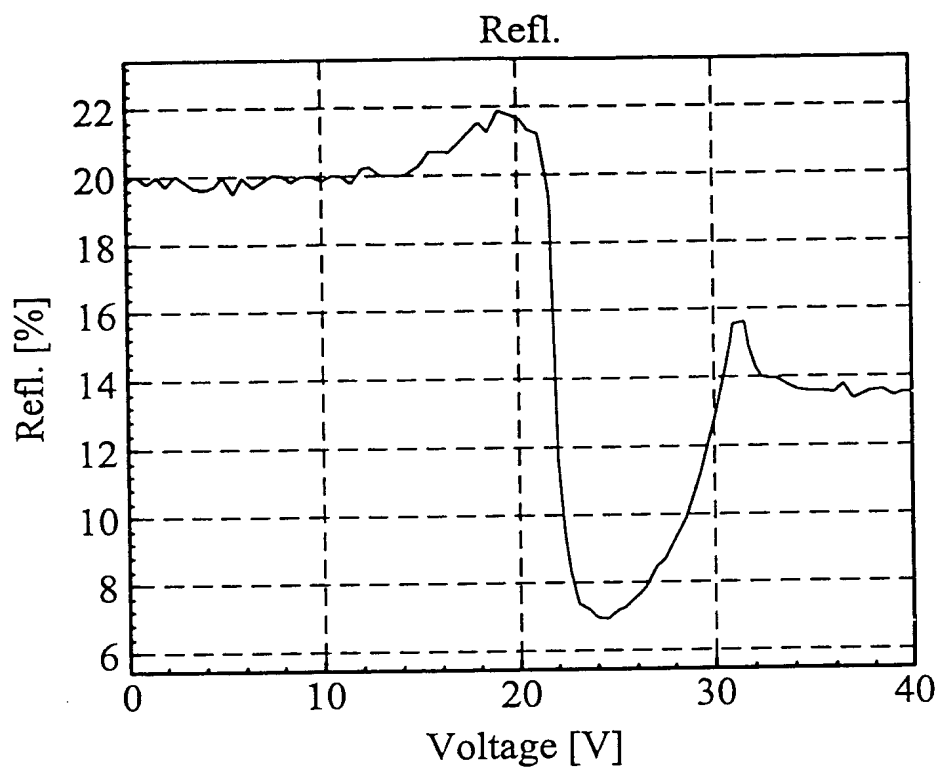
(b) 3wt% 至 97wt% 以液晶組合物總重為基準之液晶，其與成份(a)不同。

30. 如申請專利範圍第23、25、26或28項所述之液晶組合物，其中該液晶為扭轉向列型(TN)液晶、超扭轉向列型(STN)液晶、彩色超扭轉向列型(SSTN)液晶或薄膜電晶體型(TFT)液晶。

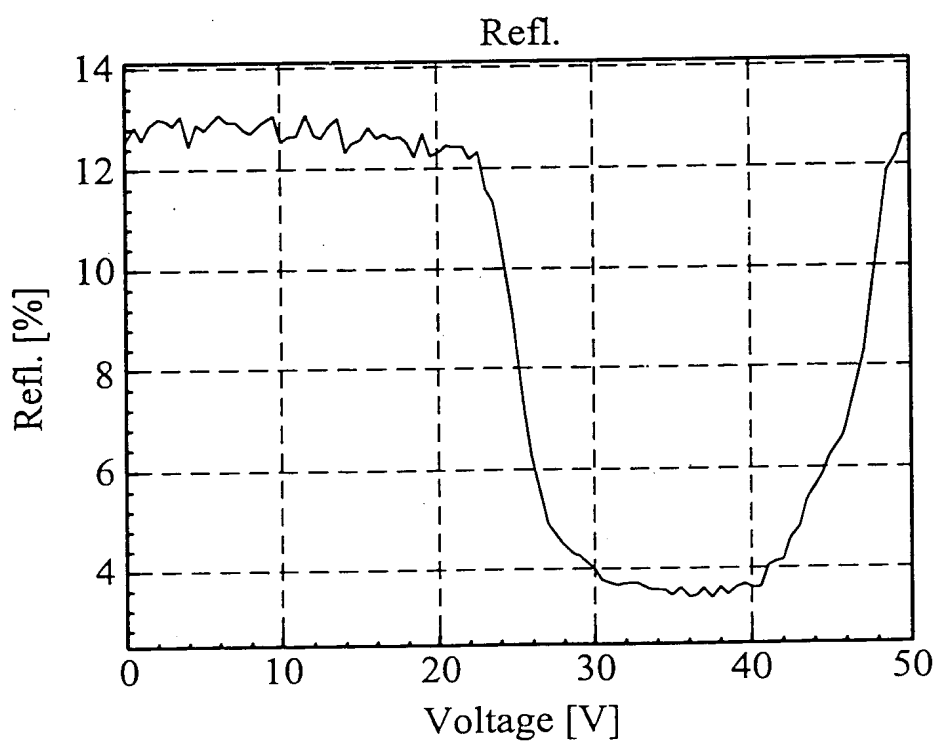
31. 一種可成膜於偏光板或彩色濾光片的液晶組合物，其包含所如申請專利範圍第1或11項所述之具光學活性之高螺旋扭轉力液晶添加物。

32. 如申請專利範圍第31項所述之可成膜於偏光板或彩色濾光片的液晶組合物，其中該偏光板係為膽固醇型反射式偏光板。

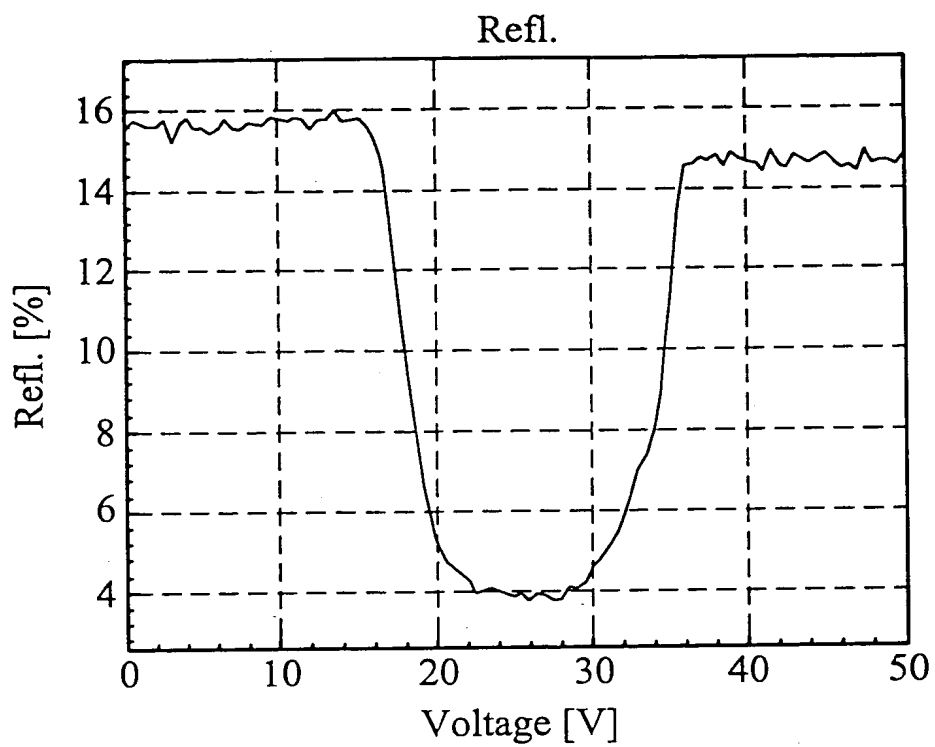




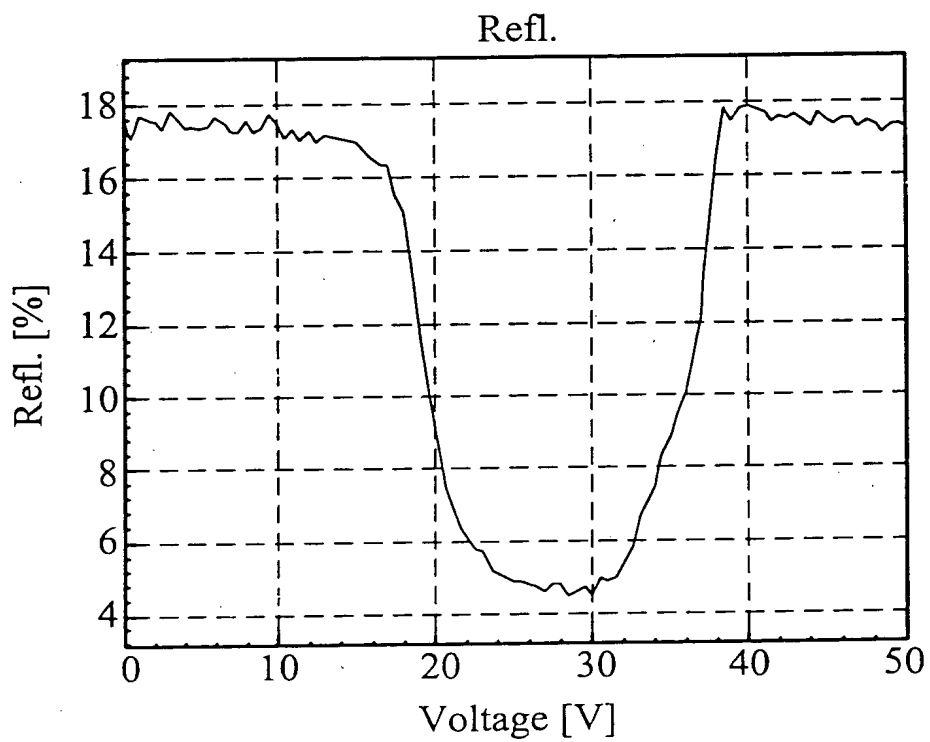
第 1 圖



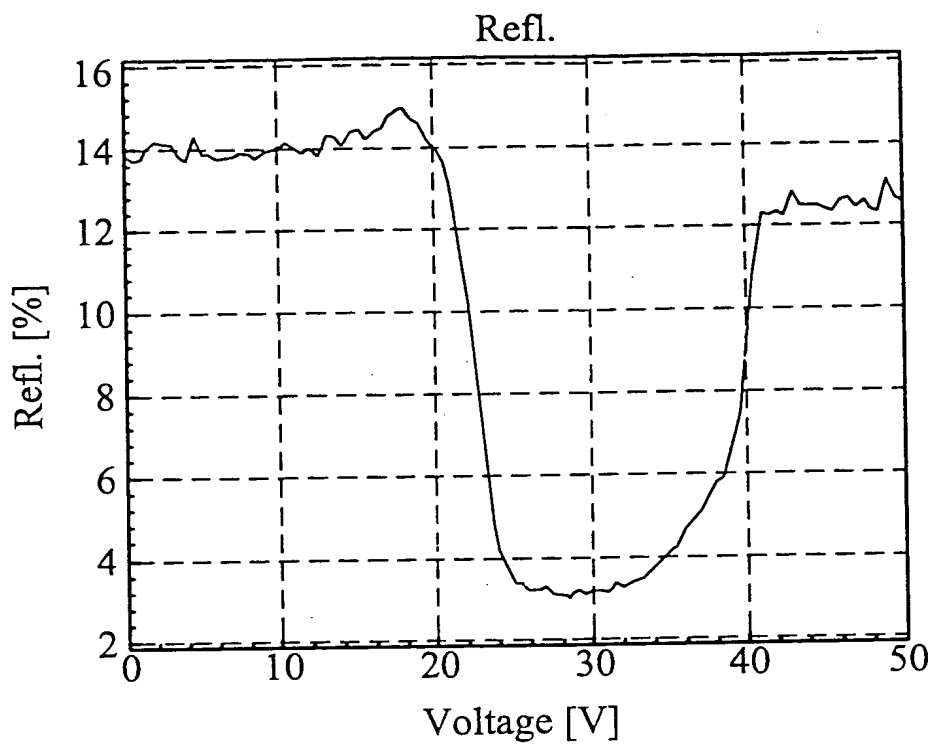
第 2 圖



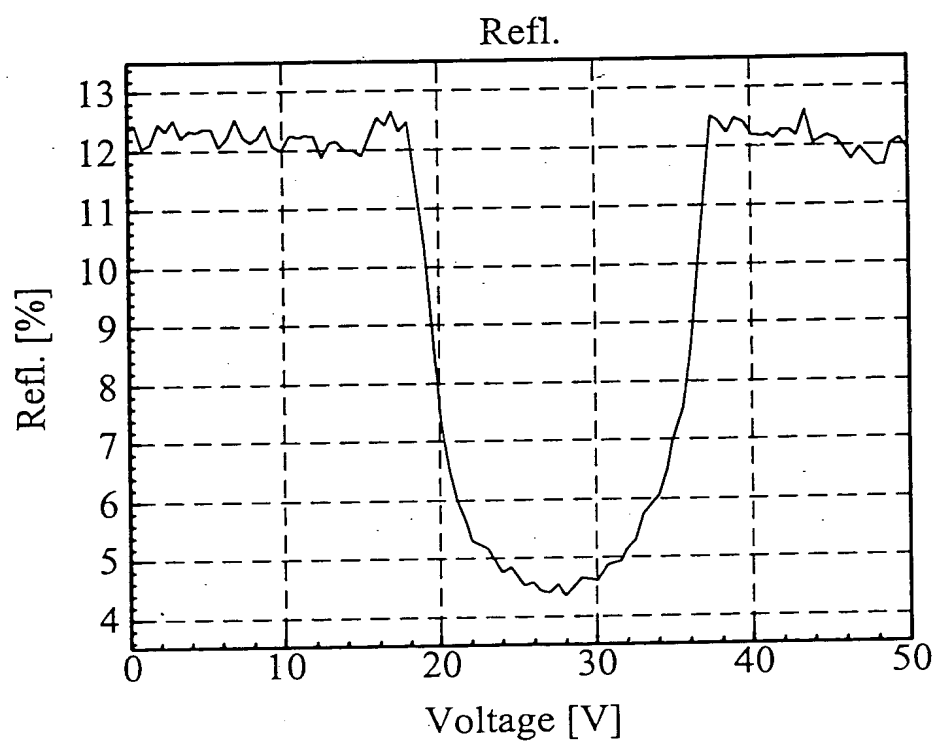
第 3 圖



第 4 圖

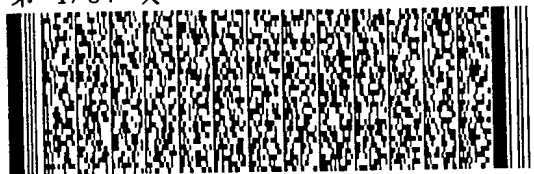


第 5 圖



第 6 圖

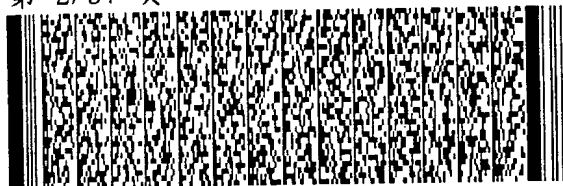
第 1/57 頁



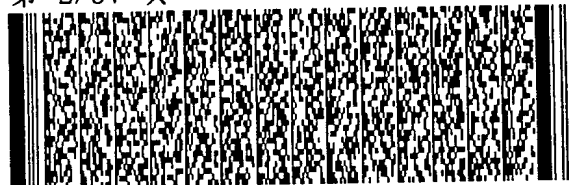
第 1/57 頁



第 2/57 頁



第 2/57 頁



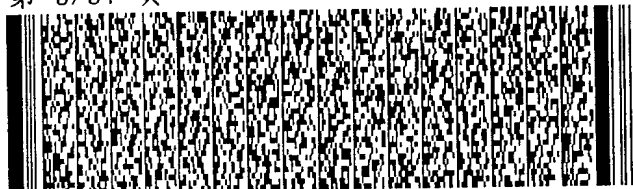
第 3/57 頁



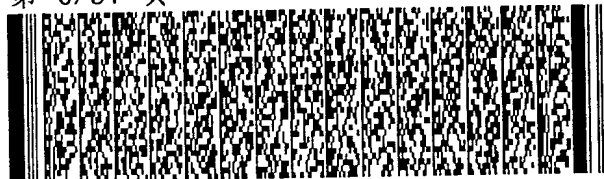
第 5/57 頁



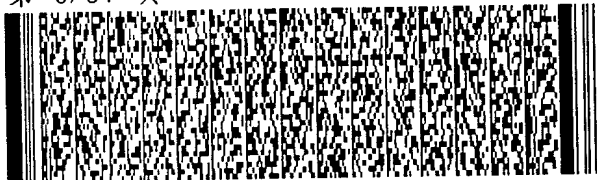
第 5/57 頁



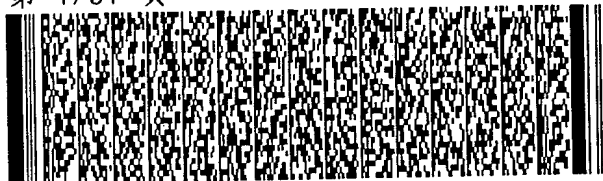
第 6/57 頁



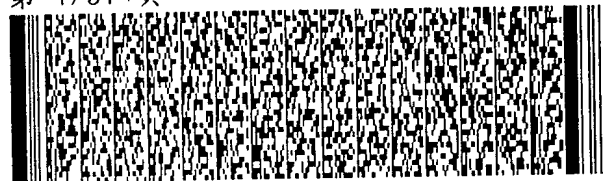
第 6/57 頁



第 7/57 頁



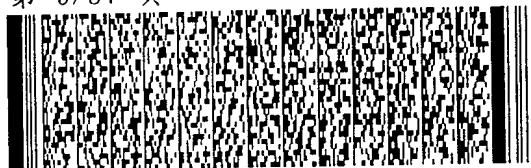
第 7/57 頁



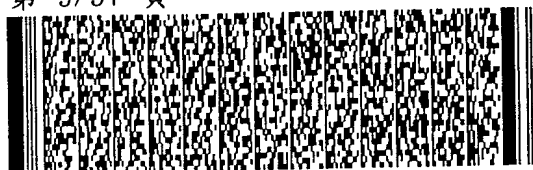
第 8/57 頁



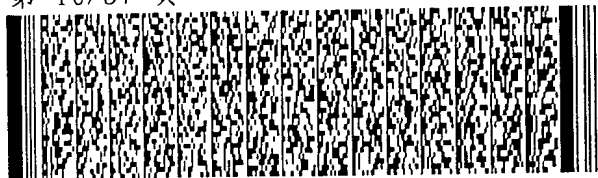
第 9/57 頁



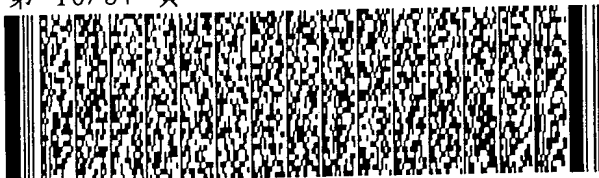
第 9/57 頁



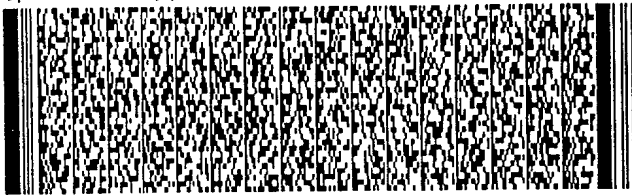
第 10/57 頁



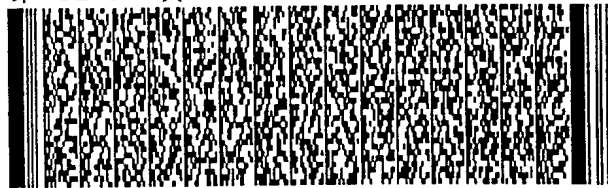
第 10/57 頁



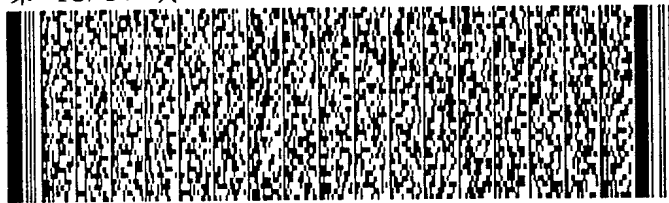
第 11/57 頁



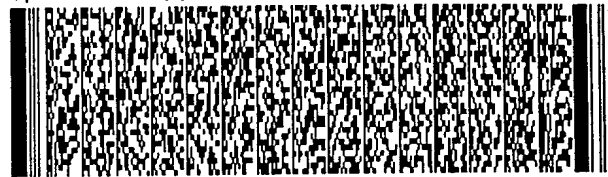
第 12/57 頁



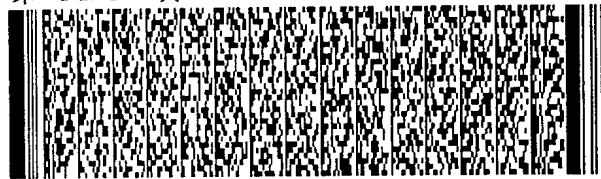
第 13/57 頁



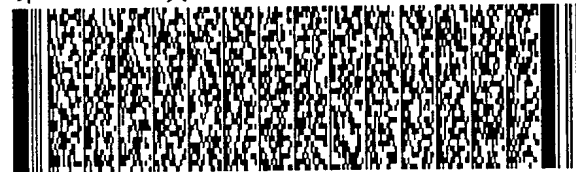
第 14/57 頁



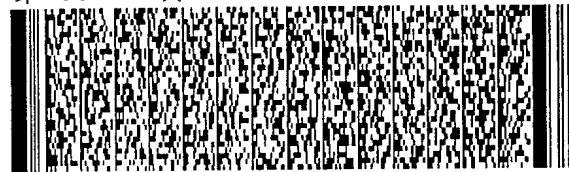
第 14/57 頁



第 15/57 頁



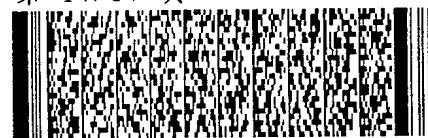
第 15/57 頁



第 16/57 頁



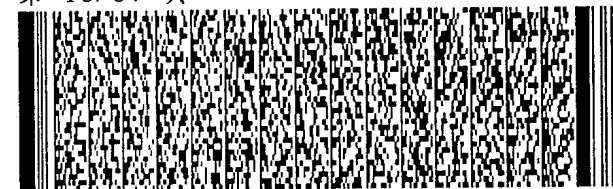
第 17/57 頁



第 18/57 頁



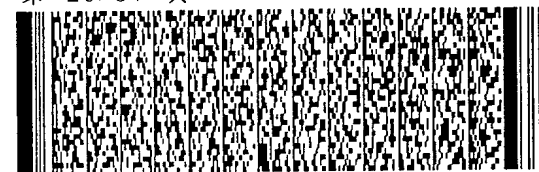
第 19/57 頁



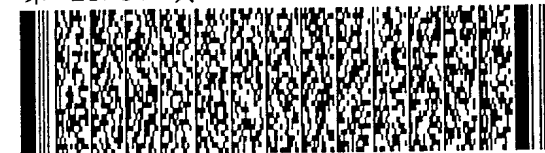
第 20/57 頁



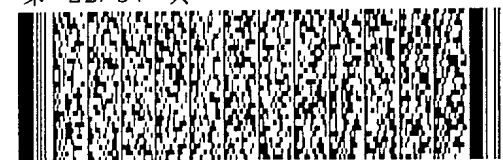
第 20/57 頁



第 21/57 頁



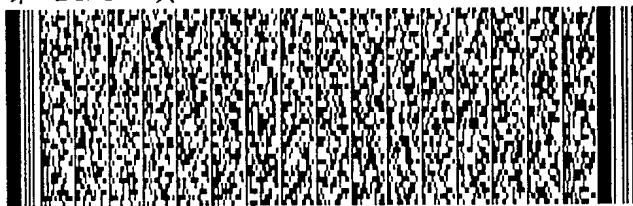
第 22/57 頁



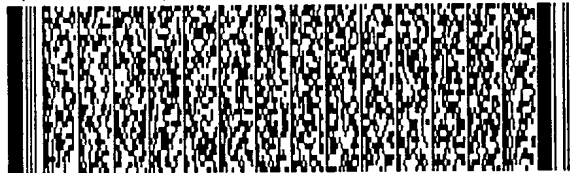
第 23/57 頁



第 24/57 頁



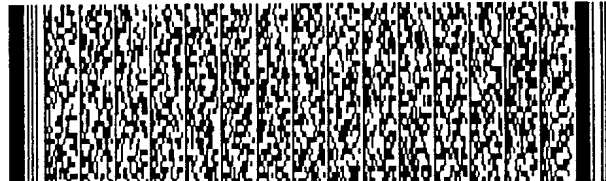
第 25/57 頁



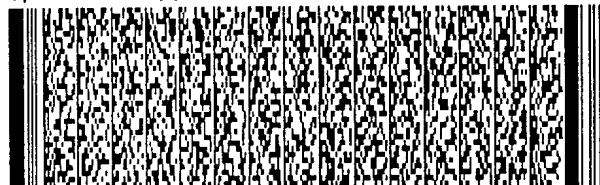
第 25/57 頁



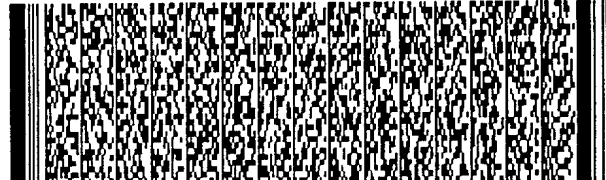
第 26/57 頁



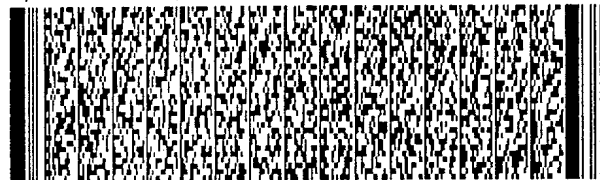
第 26/57 頁



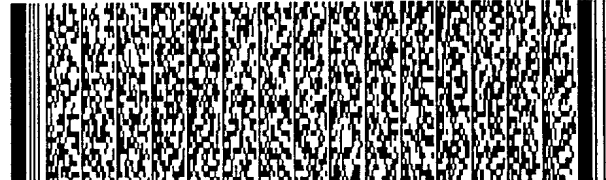
第 27/57 頁



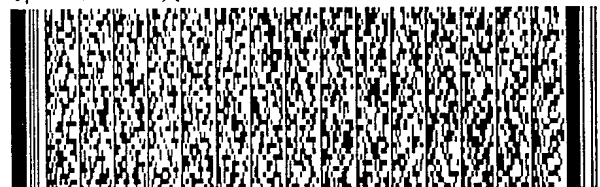
第 27/57 頁



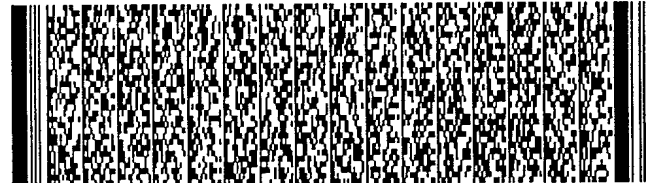
第 28/57 頁



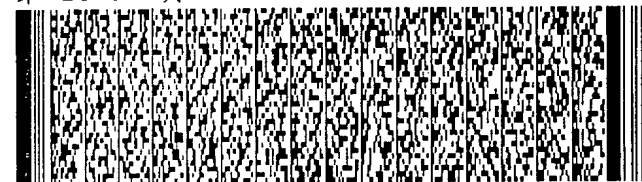
第 28/57 頁



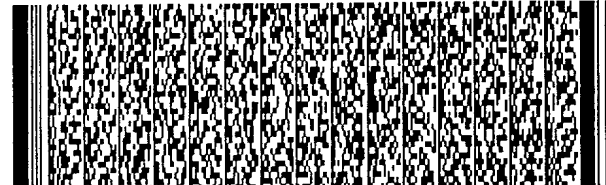
第 29/57 頁



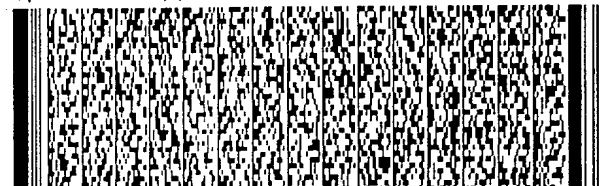
第 29/57 頁



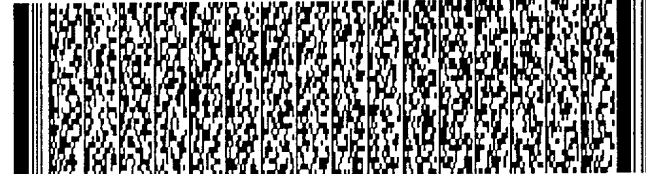
第 30/57 頁



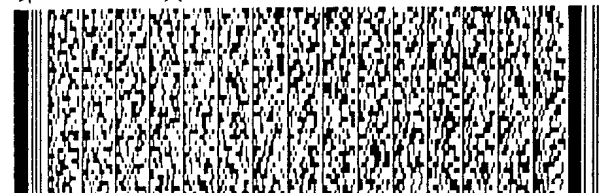
第 30/57 頁



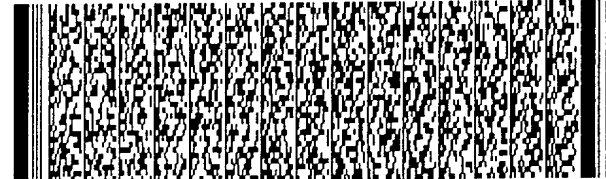
第 31/57 頁



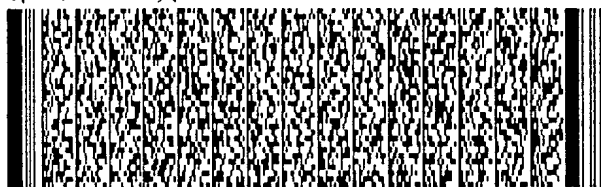
第 31/57 頁



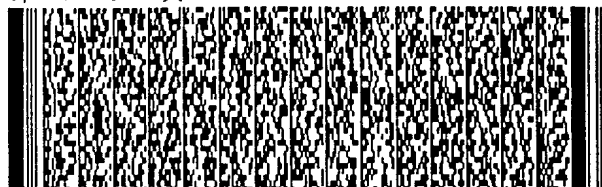
第 32/57 頁



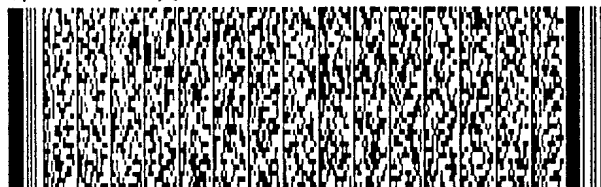
第 32/57 頁



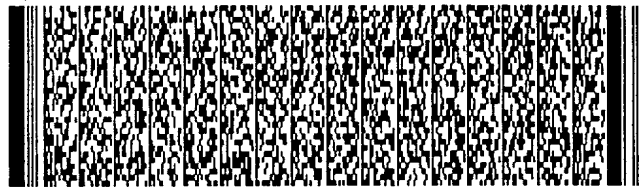
第 33/57 頁



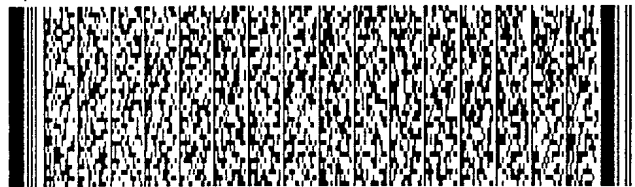
第 33/57 頁



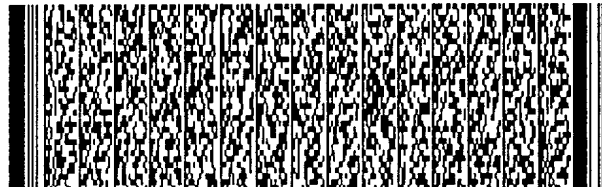
第 34/57 頁



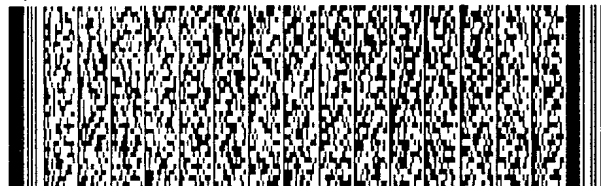
第 34/57 頁



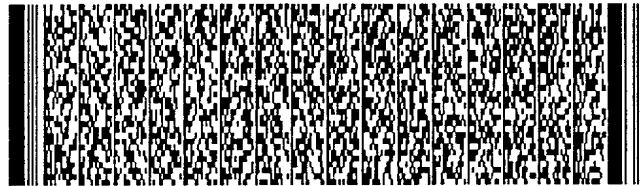
第 35/57 頁



第 35/57 頁



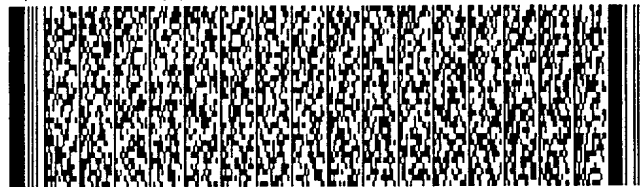
第 36/57 頁



第 36/57 頁



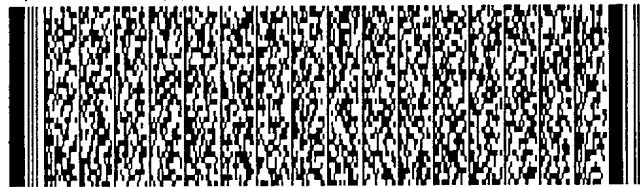
第 37/57 頁



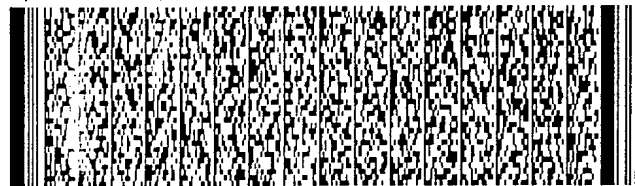
第 37/57 頁



第 38/57 頁



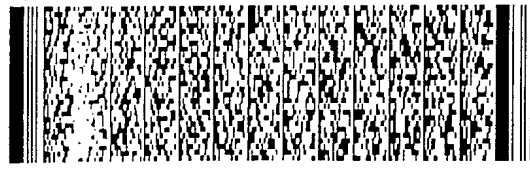
第 38/57 頁



第 39/57 頁



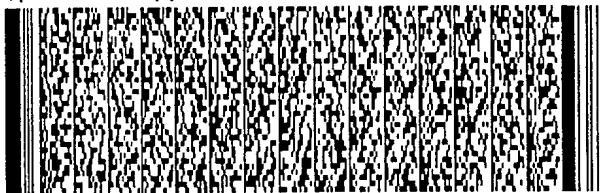
第 40/57 頁



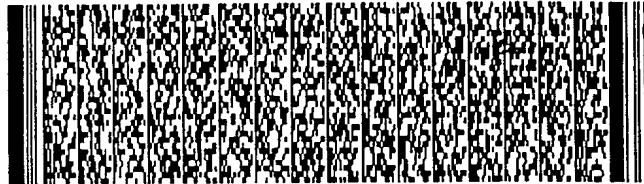
第 40/57 頁



第 41/57 頁



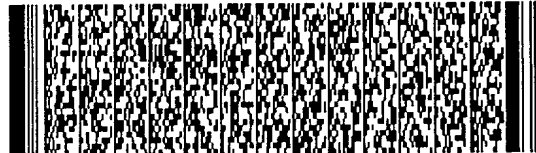
第 42/57 頁



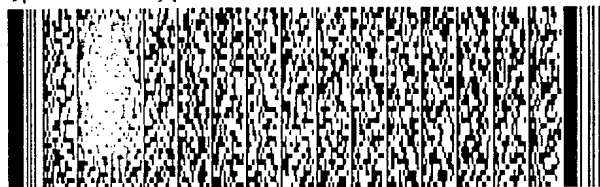
第 43/57 頁



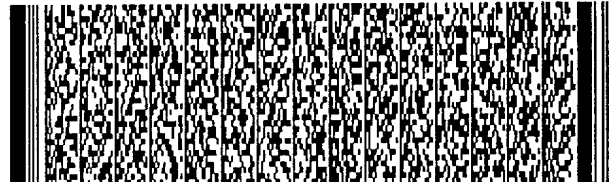
第 43/57 頁



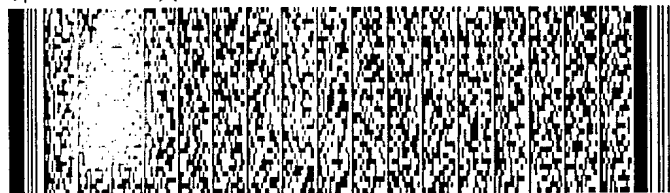
第 44/57 頁



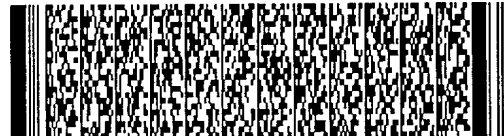
第 44/57 頁



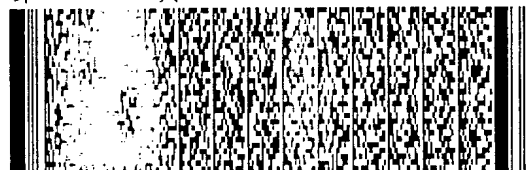
第 45/57 頁



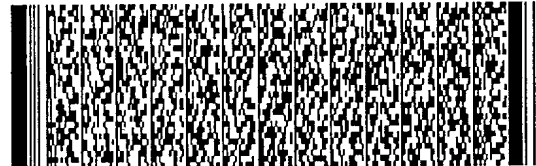
第 46/57 頁



第 47/57 頁



第 47/57 頁



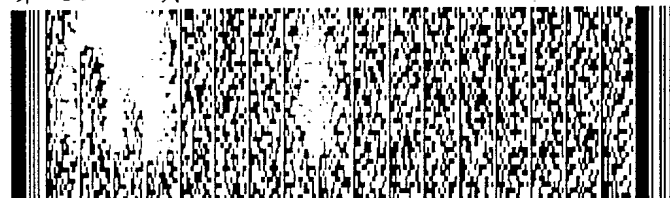
第 48/57 頁



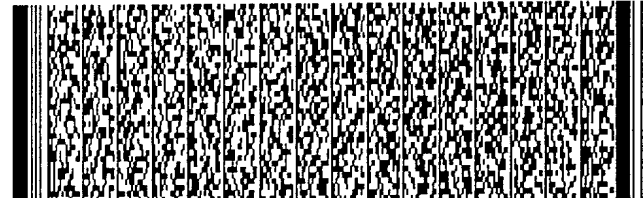
第 49/57 頁



第 50/57 頁



第 51/57 頁



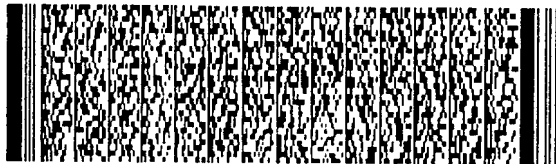
第 52/57 頁



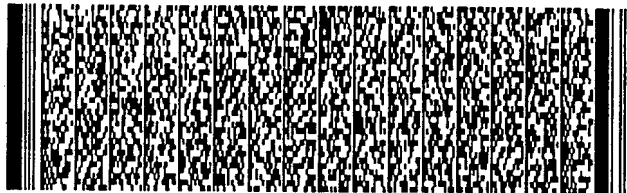
第 52/57 頁



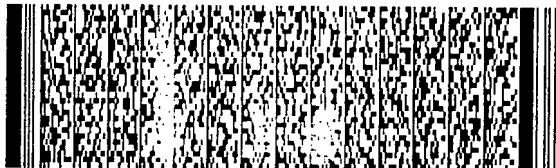
第 53/57 頁



第 54/57 頁



第 55/57 頁



第 56/57 頁



第 57/57 頁

